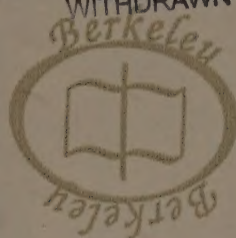


UNIV. OF CALIFORNIA
WITHDRAWN





QUANTENTHEORIE UND CHEMIE

LEIPZIGER VORTRÄGE 1928

UNIV. OF CALIFORNIA
WITHDRAWN

QUANTENTHEORIE UND CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
PRIVATDOZENT DR. H. FALKENHAGEN
Z. ZT. AM PHYSIKALISCHEN INSTITUT
DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 29 FIGUREN IM TEXT UND AUF 3 TAFELN



VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG 1928

Chemistry Library

QC174

.1

F3

Chem
dept.

NOV 1928
LIBRARY
ANN ARBOR MI

Chemistry Dept.

COPYRIGHT BY S. HIRZEL AT LEIPZIG 1928
ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER
ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN,
VORBEHALTEN / PRINTED IN GERMANY

VORWORT.

Im Juni 1928 fand in Leipzig eine Reihe von Vorträgen zum Thema „Quantentheorie und Chemie“ statt. Die Idee eines solchen Kongresses, dessen jährliche Wiederholung beabsichtigt ist, ging von Herrn Professor Dr. P. Debye aus. Die Mittel zur Durchführung der Tagung wurden in dankenswertester Weise vom Sächsischen Ministerium für Volksbildung zur Verfügung gestellt. Schon damals entstand der Wunsch, die Leipziger Vorträge auch in Buchform festzuhalten und so einem weiteren Leserkreis zugänglich zu machen. Der Verlag von S. Hirzel veranlaßte mich, die Redaktion zu übernehmen.

Bekanntlich ist das Thema ein sehr aktuelles, besonders wenn, wie es hier geschehen ist, „Chemie“ im weitesten Sinne interpretiert wird etwa als Lehre der Kraftwirkungen zwischen Atomen und Molekülen. Immer mehr hat sich gezeigt, daß das Elektron als solches im Mittelpunkt dieses Fragenkomplexes zu stehen hat: daher die Heranziehung auch solcher Vorträge, welche nur reine Elektronenfragen behandeln. Für den Leser liegt ein besonderer Reiz darin, die originellen Ansichten der einzelnen Autoren, wie sie in den Vorträgen niedergelegt sind, von diesem allgemeinen Gesichtspunkte aus, je nach ihrer Einstellung zu verknüpfen.

Herr Prof. Fermi hat seinen Vortrag auf der Tagung nicht halten können, stellte aber sein Manuskript in liebenswürdiger Weise zur Verfügung. Während an den mir freundlichst übersandten Manuskripten der Herren Professoren Dr. Kossel, Dr. Hinshelwood, Dr. Fermi, Dr. Sidgwick und von Herrn Privatdozent Dr. London nur ganz geringfügige redaktionelle Änderungen vorgenommen wurden, habe ich den Vortrag von

Herrn Prof. Dr. Eucken an Hand der mir bereitwilligst von ihm zur Verfügung gestellten Sonderdrucke und einiger Notizen wiedergegeben und das Manuskript von Herrn Dr. P. A. M. Dirac aus dem Englischen übersetzt. Die Reihenfolge der Vorträge wurde so beibehalten, wie sie seinerzeit gehalten worden sind.

Zu großem Dank bin ich den Herren Vortragenden, welche die Hauptkorrektur gelesen haben und den Herren Professor Dr. K. Försterling, Dr. H. Sack und Dr. Mötefindt verpflichtet, die mich beim Lesen der Korrekturen unterstützt haben, ferner dem Verlag S. Hirzel für sein weitgehendes Entgegenkommen während der Drucklegung.

Leipzig, 15. November 1928.

H. Falkenhagen.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Von W. Kossel, Kiel. (Mit 18 Figuren im Text und auf 3 Tafeln)	1
§ 1. Einleitende Übersicht über die Ziele der vorliegenden Untersuchung	1
§ 2. Frühere theoretische Überlegungen über das Kristallwachstum	2
§ 3. Die experimentell günstigen Bedingungen für das Wachstum	7
§ 4. Allgemeines Schema der Anlagerung	11
§ 5. Die theoretische Behandlung des Wachstums und des Auflösens	14
§ 6. Beispiel des idealisierten homöopolaren Kristalls	17
§ 7. Energieverhältnisse für den Fall des heteropolaren Kristalls	20
§ 8. Die Bedeutung der Anlagerungs- und Ablöseenergien für das heteropolare Gitter	24
§ 9. Die Zone der Flächen mit Würfelkantenkette im Lichte der Theorie	32
§ 10. Systematischer Überblick der theoretisch zu erwartenden Wachstumsverhältnisse für die Zonen	36
§ 11. Wachstum in seinem Verhältnis zum Gleichgewicht	43
Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik. Von C. N. Hinshelwood, Oxford	47
Quantentheorie und chemische Bindung. Von F. London, Berlin. (Mit 6 Figuren)	59
§ 1. Einleitung	59
§ 2. Das Problem der chemischen Wechselwirkung in der Bohrschen Theorie	60
§ 3. Einiges über den Inhalt quantenmechanischer Aussagen	61
§ 4. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome	63
§ 5. Pauli-Prinzip und Elektronendral	66
§ 6. Der Absättigungs- und Aktivierungsmechanismus der chemischen Valenzkräfte	69
§ 7. Die quantenmechanischen Reaktionsweisen zweier beliebiger Atome	74

	Seite
§ 8. Die chemische Deutung der quantenmechanischen Reaktionsweisen	75
§ 9. Valenzzahlen und spektroskopische Multiplizität	77
§ 10. Die Grenze zwischen homöopolarer und Ionenbindung	79
§ 11. Der „Valenzstrich“	82
 Zur Quantentheorie des Elektrons. Von P. A. M. Dirac, Cambridge	 85
§ 1. Allgemeine Theorie des Elektrons	85
§ 2. Anwendungen der Theorie auf die Spektren der Alkalielemente	92
 Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues. Von E. Fermi in Rom. (Mit 3 Figuren).	 95
§ 1. Theorie der Bildung der Elektronengruppen im periodischen System	98
§ 2. Berechnung der Röntgenterme	101
§ 3. Berechnung optischer Termwerte	104
§ 4. Berechnung der Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts	105
§ 5. Intensitätsverhältnisse der Serienlinien	106
§ 6. Theorie der Gruppe der seltenen Erden	107
§ 7. Theorie der Elektronenaffinität der Halogene	108
§ 8. Mögliche Entwicklungen der statistischen Methode	110
 Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen. Von A. Eucken, Breslau. (Mit 2 Figuren)	 112
§ 1. Wärmeleitfähigkeit der Nichtmetalle	112
§ 2. Zur Wärmeleitfähigkeit der Metalle	122
 Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung. Von N. V. Sidgwick, Oxford	 127
§ 1. Theorie der Kovalenz	127
§ 2. Die Kovalenzregel	134
§ 3. Der Unterschied zwischen elektrovalenten und kovalenten Bindungen	135
§ 4. Koordination und Dipolmoment	136
§ 5. Assoziation	137
Sachverzeichnis	139

Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum.

Von
W. Kossel, Kiel.

Mit 18 Figuren im Text und auf 3 Tafeln.

§ 1. Einleitende Übersicht über die Ziele der vorstehenden Untersuchung. Die regelmäßige äußere Gestalt der Kristalle hat zuerst die Aufmerksamkeit auf den kristallinen Zustand gelenkt und an ihr sind zunächst die wichtigsten Begriffe zur Ordnung dieses Gebietes entwickelt worden. Nachdem heute die Erforschung des Inneren der Kristallgebäude zu bestimmten Ansichten über die Anordnung der Atome geführt hat, liegt die Erwartung nahe, es werden sich nun auch die Ausbildung der äußeren Gestalt, das Auftreten ebener Grenzflächen am Kristallkörper, die Regeln des Wachstums, aus der Kenntnis des Gitters verstehen lassen. Am besten scheinen die Aussichten dafür bei den heteropolaren Verbindungen, da wir wissen, daß sich die Vorstellungen, die sich dort für die Molekülbildung bewährt haben¹⁾, mit Erfolg auf den ganzen Kristallkörper übertragen lassen. Dieselben Überlegungen, die dort das Auftreten der für die alte Einzelkrafttheorie unverständlichen Komplexverbindungen als einfache Konsequenz der Kräfte zwischen den Ionen erkennen ließen, machen den Zusammenhalt eines Körpers wie des Kochsalzkristalls begreiflich, der danach als ein unbegrenztes Komplexmolekül erscheint. Da man nun hier die energetische Situation der Atome mit größerer Schärfe kennt, als im freien Einzelmolekül oder dem Radikal einer ionenhaltigen Lösung — etwa einer Säure oder eines Salzes —, wäre es auch vom rein chemischen Standpunkt aus von Interesse, die Anlagerung von Ionen an einen Kristallkörper bei dessen Wachstum genauer verfolgen zu können; denn dieser Vorgang ist nach der elektrostatischen

1) Ann. d. Phys. 49, 229, 1916.

Valenzauffassung von derselben Natur wie irgendeine analytisch wichtige Umgruppierung von Ionen in einer Lösung — etwa ein Neutralisations- oder Komplexbildungsvorgang —; man hat aber wenigstens über das Produkt der „Ionenreaktion“, den wachsenden Kristall, etwas eingehendere Kenntnisse.

Bei näherem Eingehen stellt sich heraus, daß auch diese Aufgabe noch recht verwickelt ist. Wir führen im folgenden einige einfache Betrachtungen¹⁾ über einen wichtigen Teil dieser Aufgabe aus: wir versuchen, uns einiges über die verschiedenen energetischen Bedingungen klarzumachen, denen ein Atom oder Ion begegnen muß, wenn es sich an verschiedenen Stellen der Oberfläche eines Kristallkörpers anzulagern sucht. Selbst wenn wir diese Aufgabe idealisierend auf ihre wichtigsten Züge einschränken, indem wir voraussetzen, das Atom nehme bei der Anlagerung einfach nur Lagen an, die eine korrekte Fortsetzung des Gitters bedeuten, zeigt sie sich schon umfangreich. Wir entwickeln einige Aussagen, die für beliebige Gitter gelten sollten, und erläutern unsere Überlegungen dann eingehender am Gitter des Steinsalzes, das einmal in seiner Einfachheit besonders durchsichtige Verhältnisse bietet, auf der anderen Seite aber zu den wenigen Stoffen gehört, für die bereits mit äußerster Sorgfalt durchgeführte Wachstums- und Auflösungsversuche vorliegen. Es ist bisher das einzige Gitter, das diesen beiden Bedingungen genügt.

§ 2. Frühere theoretische Überlegungen über das Kristallwachstum. Wir erinnern zunächst an einige Hauptzüge der bekannten theoretischen Überlegungen über das Kristallwachstum. Man hat sich dem Problem der Gestaltentwicklung im wesentlichen auf zwei Hauptlinien zu nähern versucht.

Die erste Linie der Überlegung gehört der Thermodynamik an. Man vermutete, daß der Kristall beim Wachsen auf eine thermodynamische Gleichgewichtsform, die Form minimaler Oberflächenenergie zusteuere (Curie 1885, Wulff 1901²⁾). Wäre dies Streben wirklich von Bedeutung für die Flächenausbildung beim Wachstum, so sollte man erwarten, daß ein Kristall in gesättigter

1) Erste Mitteilung: Zur Theorie des Kristallwachstums, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl., S. 135, vorgelegt 29. Juli 1927.

2) G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. 34, 512, 1901.

Lösung ebenso in eine solche Minimalform übergehe, wie es ein freier Flüssigkeitstropfen tut. Curie dachte an die Möglichkeit solcher Umwandlung, betonte aber, daß das Experiment entscheiden müsse, ob sie statffinde. Valetton¹⁾ und Neuhaus²⁾ haben mit sehr großer Sorgfalt Versuche darüber angestellt. Es zeigte sich nichts. Valetton fand an Alaun nach einer Reihe von Stunden, Neuhaus an Steinsalzkörpern auch nach einer Reihe von Tagen keine Spur des Beginns einer solchen Umwandlung. Valetton, der dieser Frage 1915 eine sehr gründliche Darstellung „Kristallform und Löslichkeit“ widmete, bespricht auch die theoretischen Unterlagen und hebt die entscheidende Bedeutung von Überlegungen von Gibbs³⁾ hervor, die (schon etwa ein Jahrzehnt vor Curie) dahin gingen, daß an makroskopischen Kristallen die verschiedenen Flächen nicht merklich in der Löslichkeit differieren können. Erst für kleine Kristallkörner kann an einen Einfluß der Oberflächenspannung auf die Kristallform gedacht werden — aus analogen Gründen, wie erst für sehr kleine Tropfen die Krümmung von Bedeutung für Dampfdruck und Stabilität wird. Das Interesse an solchen Minimalformen ist dennoch sehr lebendig geblieben; wir erwähnen den Versuch Yamadas⁴⁾, aus einfach theoretisch vermuteten Oberflächenspannungen mit Hilfe der bekannten eleganten Konstruktion von Wulff auf Minimalformen zu schließen, als eine Darstellung, die den Grundgedanken an anschaulichen Modellbildern sehr eindringlich vor Augen führt. Vollständigere Berechnungen an heteropolaren Kristallmodellen haben Born und Stern bereits 1919⁵⁾ gegeben. Damit ist prinzipiell der Anschluß an die heutigen theoretischen Ansichten über Atomkräfte erreicht — ob indes die dargestellte Größe gerade für das Wachstum brauchbar ist, darüber äußern die Autoren selbst großen Zweifel. Wir werden unten ausführen, daß der Begriff

1) J. J. P. Valetton, Kristallform und Löslichkeit, Ber. d. Math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. W. zu Leipzig **67**, 1915.

2) A. Neuhaus, Diss. Kiel 1927, Zeitschr. f. Krist. **68**, 15, 1928.

3) W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, 1875—1878.

4) M. Yamada, Physikal. Zeitschr. **24**, 364, 1923; **25**, 52 und Nachtrag 1924.

5) M. Born und O. Stern, Berl. Ber. 1919, 901.

der Oberflächenspannung gegenüber all den molekularen Einzelereignissen, die sich beim Wachstum abspielen und Einfluß ausüben müssen, allzu grob ist.

Die zweite Linie ist phänomenologischer Natur. Man machte (Becke, (Johnsen¹) 1910) die Annahme: „Jede Fläche hat unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte, von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit.“ Ganz gleich, ob diese Verschiebung nun von Wachstum oder Auflösung herrührt, man erhält auf jeden Fall eine Art Kinematik der Flächen mit bestimmten und gelegentlich unerwarteten Ergebnissen. Wir erwähnen als Beispiel Johnsens Bemerkung, daß bei der Auflösung nicht etwa, wie man angenommen hatte, die widerstandsfähigsten Flächenarten sich am längsten behaupten, sondern die angreifbarsten; denn diese schreiten am schnellsten nach innen fort und zehren die haltbareren Nachbarn vom Rande her auf. (Das gilt für konvexe Körper, für konkave steht es umgekehrt.) Weitere Folgerungen ergeben sich, wenn man bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten von Auflösung und Wachstum annimmt.

Man gewinnt also auf jeden Fall bereits eine ganz wesentliche Ordnung der Vorstellungen, wenn man in dieser Weise untersucht, welche Entwicklung der Flächen aus der Annahme bestimmter Normalgeschwindigkeiten folgt. Das Verfahren ist aber rein beschreibender Natur, die Geschwindigkeiten werden als gegeben hingenommen — meist in Form eines Vektordiagramms. Es treten die Fragen auf: Wie hängen die Geschwindigkeiten von der Lage der Kristallfläche ab? — Mit welchen Eigenschaften des Kristallgitters hängen sie funktional zusammen? — Sind sie wirklich unabhängig von der Größe und Umgrenzung der Flächen? — Was geht überhaupt alles in der Welt der Atome vor, wenn wir äußerlich das Vorrücken einer Kristallfläche vor uns haben? — Wir bemerken zum letzten Punkt, daß wir auch die Beschreibung des Kristallwachstums mit Hilfe bestimmter Geschwindigkeiten als ein Verfahren ansehen müssen, das gewiß den maßgebenden Vorgängen gegenüber zu grob ist.

1) A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig, Engelmann, 1910.

Die Behandlung der beiden ersten Fragen begann schon 1850 mit Bravais. Man vermutete einen Zusammenhang der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Netzdichte. Da die oben berührten Überlegungen thermodynamischer Natur eine Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Oberflächenspannung vermuten ließen, schien eine sinngemäße Beziehung hergestellt; denn es leuchtet ein, daß Netzdichte und Oberflächenenergie miteinander zu tun haben. Die Überlegungen in solcher Richtung wurden anerkannt, im einzelnen aber traten verschiedene Ansichten einander gegenüber. Sohncke und Wulff¹⁾ nahmen unmittelbar an, am selben Kristall seien die Oberflächenspannungen der Flächen umgekehrt proportional ihren Netzdichten. Da die Netzdichte sich unstetig mit der Richtung ändert, würden Oberflächenenergie und Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls Sprünge zeigen. Im Gegensatz dazu lehnen Ehrenfest²⁾ und Groß³⁾ Unstetigkeiten ab. Valetton⁴⁾ wiederum schließt aus der geringen Zahl der vertretenen Flächen, „daß die Wachstumsgeschwindigkeit, als Funktion der Richtung betrachtet, in jedem Kristall einige scharf ausgeprägte Minima besitzt“⁵⁾ — ebenso nimmt Spangenberg Unstetigkeiten an. Über die Annahmen, die man machen muß, um Kinematik zu treiben, herrscht also Widerstreit.

Wir kommen schließlich zu den Ansätzen, die am tiefsten gehen, nämlich die molekularen Vorgänge selbst zu fassen suchen. Einen Übergang dazu bilden die Überlegungen Niggli⁶⁾, in denen die geometrischen Eigenschaften der äußersten Molekülschicht ins Auge gefaßt werden. „Je tiefer zackig und je unausgeglichen“ diese Oberfläche ist, um so stärker sollten ungesättigte Restvalenzen sich nach außen geltend machen, um so rascher das Wachstum sein. Niggli's Überlegung kann gewissermaßen als Verfeinerung der Bravais-Sohnckeschen gelten; sie sucht die geometrischen Verhältnisse an der molekularen Ober-

1) G. Wulff l. c. S. 2.

2) P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. 48, 360, 1915.

3) R. Groß, Abh. d. Math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. W. 35,

Nr. IV, Leipzig, S. Hirzel, 1918.

4) J. J. P. Valetton, Zeitschr. f. Krist. 59, 135.

5) l. c. S. 161.

6) P. Niggli, Z. an. Ch. 110, 55, 1920; Lehrbuch der Mineralogie I.

fläche noch schärfer zu fassen und gewinnt dabei einen sehr wesentlichen Gesichtspunkt: den Gedanken, daß die Auswirkung der molekularen Felder über die Oberfläche hinaus von diesen feineren Zügen, von den Stufen und Zacken der Oberfläche, wesentlich abhängen. Der Versuch zu feinerer Ausgestaltung stützt sich indes, so wichtige Hinweise er enthält, allzu sehr auf rein geometrische Argumente, als daß man ihm mit dem Gefühl der Sicherheit folgen könnte.

Valeton¹⁾ entwickelte 1920 eine Auffassung, die bereits von bestimmten Annahmen über die Natur der Kräfte Gebrauch macht. Er faßt Flächen ins Auge, die Netzebenen aus Ionen gleicher Ladung parallel sind (111 bei NaCl) und sieht in den überaus starken Feldern, die hier entstehen sollten, die Ursache für rasches Heranholen von Ionen und schnelles Normalwachstum. Diese Arbeit ist historisch wichtig, weil sie zum erstenmal Voraussetzungen, die sich bei der Molekülbildung bewährt hatten, auf die vorliegende Aufgabe anwendet. Die spezielle Annahme aber, daß sich Flächenstücke gleicher Oberflächenladung ausbildeten, muß statistisch als unwahrscheinlich gelten. Wir können hier wohl kaum die Annahme vermeiden, daß mehrere Netzebenen zugleich wachsen.

Spangenberg und Volmer geben einen Gedanken, auf den wir weiterhin den größten Wert legen müssen: sie betonen die Bedeutung der Ausbildung des „Netzebenenkeims“. Bei Volmer und Weber²⁾ sowie Brandes³⁾ wird die Frage der Ausbildung eines zweidimensionalen Keims mit thermodynamischen Mitteln angefaßt, die denen analog sind, die man auf die Bildung dreidimensionaler Tropfen anwendet. Es spielt also eine „Randenergie“ eine entscheidende Rolle, analog der „Oberflächenspannung“ in der gewohnten Aufgabe. Wir kommen auf Bedenken gegen dies Verfahren unten zurück. Zunächst haben wir nur hervorzuheben, daß dort die Bedeutung der ersten Anlage neuer Netzebenen betont ist.

Schon vorher hat Spangenberg⁴⁾ darauf hingewiesen, daß hier etwas Wichtiges vorliegen müsse. Es ist die Erwartung ausge-

1) J. J. P. Valeton, Physikal. Zeitschr. **21**, 1920, 606.

2) M. Volmer und A. Weber, Zeitschr. phys. Ch. **119**, 277, 1926.

3) H. Brandes, Zeitschr. f. phys. Ch. **126**, 196, 1927.

4) K. Spangenberg, Zeitschr. f. Krist. **59**, 383, 1924; s. insbes. S. 403.

sprochen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit an einer Fläche erhöht sei, „sobald erst Bruchstücke der gerade in Bildung oder im Abbau begriffenen neuen Netzebenen vorhanden sind“. Es wird ausgeführt, daß demnach zwischen einer schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit parallel zur Fläche und einer langsameren senkrecht zur Fläche unterschieden werden müsse und die letztere das Tempo regle. Der Verfasser war sehr erfreut, zu finden, daß dieser Gedanke, der ihm molekulartheoretisch notwendig schien, schon von mineralogischer Seite, ganz aus dem Bedürfnis der Erfahrung heraus, als zweckmäßig eingeführt worden war.

§ 3. Die experimentell günstigen Bedingungen für das Wachstum. Die Anlagerungsenergie als das wichtigste Element dieses Vorgangs. Die einfachsten theoretischen Annahmen für das Kristallwachstum. Wir wollen nun, wie schon in der Einleitung angedeutet, den Gedanken verfolgen, daß man, um sich ein Bild vom Wachstum machen zu können, auf jeden Fall erst einmal ein Bild von den einzelnen Anlagerungsmöglichkeiten haben muß, die der Kristallkörper einem herankommenden Teilchen bietet¹⁾. Wir denken nicht gleich thermodynamisch — das wäre ein zu summarisches Vorgehen für unsere Aufgabe —, sondern gehen bis auf die molekularen Einzelvorgänge zurück. Neben dem Wachstum werde zugleich die Auflösung, neben den verschiedenen Anlagerungsenergien werden die Energien betrachtet, die notwendig sind, um an den verschiedenen Stellen der Oberfläche Teilchen aus dem Gitter loszureißen.

1) Der Verfasser erhielt kürzlich, leider erst nach dem Vortrag selbst, von Herrn Dozent Dr. I. Stransky-Sofia eine im Lauf des vorigen Winters im Jahresbericht der Universität Sofia (Physikal.-mathem. Fakultät, Band 24, 1927/28 II (Chemie). S. 297) veröffentlichte, bulgarisch geschriebene Abhandlung über das Wachstum der Kristalle, aus deren deutsch geschriebener Zusammenfassung eine zum Teil ganz überraschende Übereinstimmung mit der hier vertretenen Auffassung hervorgeht, deren erste Veröffentlichung Herrn Stransky bei seiner Niederschrift aus äußeren Gründen noch unbekannt war. Herr Stransky beschäftigt sich ebenfalls mit Steinsalz, betont z. B. ebenfalls die Überlegenheit der Anlagerung am Rande über die innere, studiert die Möglichkeit der Flächenkeime und benutzt sogar in vereinfachter Weise noch die Abstoßung nach dem Bornschen Ansatz. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung hat Herr Stransky sich jetzt zu deutscher Publikation der augenscheinlich sehr reichhaltigen und interessanten Arbeit entschlossen (Zeitschr. f. physik. Chemie).

Wann darf man erwarten, daß die Reaktionen an der Kristalloberfläche wirklich in solch molekularen Einzelschritten vor sich gehen? Die große Neigung des bisher wichtigsten Materials, des Chlornatriums, schon bei geringer Übersättigung freie Kristallkeime zu bilden, erinnert sofort an die Gefahr, daß vorgebildete kleine Schollen sich der Kristallfläche auflagern, deren Wachstum man beobachten will. Solche Fremdkeime verändern die Gelegenheiten zur Anlagerung von Molekülen, man hat jetzt z. B. einspringende Winkel und muß mit der Möglichkeit rechnen, daß das Gitter sich ganz anders fortentwickelt, als es bei rein molekularem Wachstum getan haben würde. Wir wünschen uns den denkbar reinsten Fall verwirklicht: allein das beobachtete große Kristallgebäude selbst soll als Keim fungieren.

Demnach wünschen wir uns die Bedingung, die nach ältester Erfahrung sauberem Wachstum günstig ist: Langsamkeit. Wir nehmen an, wir seien in der Lage, Wachstum und Auflösung eines Kristalls so langsam zu führen, daß er nahezu in Gleichgewicht mit seiner Lösung oder Schmelze steht. In der Thermodynamik der Kontinua würden wir sagen können, der Prozeß werde „reversibel“ geleitet. Hier können wir diesen Namen nicht gebrauchen, denn eine infinitesimale Senkung der Konzentration unter den Sättigungswert kehrt, wie wir sehen werden, den Prozeß, der bei infinitesimaler Übersättigung eintritt, durchaus nicht vollständig um; die Bezeichnung „reversibel“ wäre nicht streng. Wir nähern uns aber möglichst den Bedingungen, unter denen ein Continuum reversible Verdampfung oder Kondensation zeigen würde. Die experimentellen Arbeiten, in denen das angestrebt wurde, sind noch äußerst spärlich. Bei äußerster Verlangsamung des Wachstums treten höchst interessante, auch den erfahrenen Kenner des Kristallwachstums überraschende Züge zutage.

Das experimentelle Vergleichsmaterial steckt also noch ganz in den Anfängen; den ganzen Formenreichtum der Kristalle, die uns die Natur in den Mineralien bietet, müssen wir für diesen Zweck überhaupt beiseite stehen lassen. Aus ihm würde wohl nur sorgfältigste gesteinsgeschichtliche Kritik verlässliche Unterlagen gewinnen können.

Um alle Anlagerungsmöglichkeiten zur Geltung zu bringen, müssen im Experiment Flächen beliebiger Neigung freigelegt und

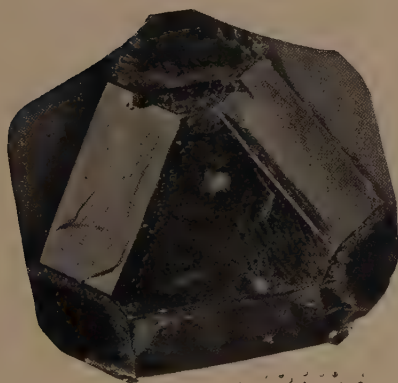
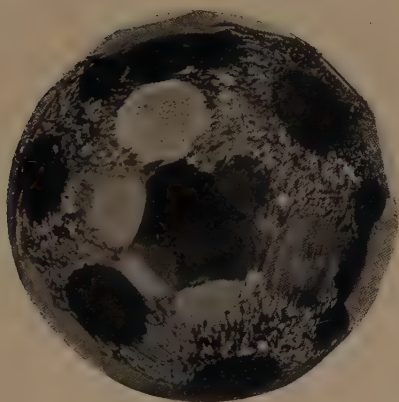
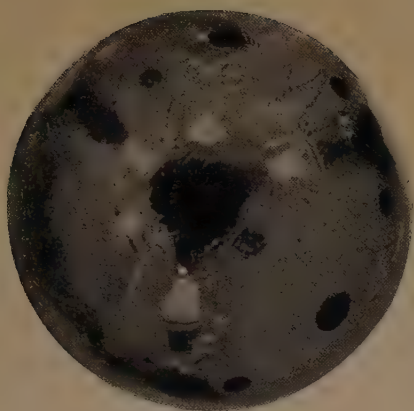


Fig. 1.

der molekular dispersen Phase zur Anlagerung geboten werden. Das geschieht im „Kugelwachstumsversuch“¹⁾: aus dem zu untersuchenden Material wird eine Kugel gedreht und leicht angelöst, um die durch die mechanische Behandlung gestörten äußersten Gitterteile zu entfernen. Dieser Körper dient als Unterlage für das Wachstum. Die Figuren²⁾ (Fig. 1 siehe Tafel I) zeigen, wie ausgezeichnete Flächen zunächst an den ihnen zugeordneten Polen auftreten, größer werden und einander gemäß ihrer verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit schließlich begrenzen und verdrängen. Diese Art von Versuchen (an Steinsalz zuerst von Artemjew 1911 ausgeführt) ist augenscheinlich die prinzipiell einfachste, ihre saubere Ausführung und theoretische Diskussion erscheint als der rationellste Weg, das Kristallwachstum zu behandeln. Im Kieler Mineralogischen Institut, in dem bereits Johnsen³⁾ und Schnorr⁴⁾ wichtige Auflösungs- und Wachstumsversuche ausführten, sind besonders in der letzten Zeit durch Spangenberg und seine Schüler⁵⁾ möglichst durchsichtige Bedingungen für das Wachstum angestrebt worden. Vor allem hat man äußerst langsam wachsen lassen; in Versuchen von Gille und Spangenberg nimmt die Distanz einander gegenüberliegender gleichartiger Flächen um einige Hundert, in neueren Versuchen von Neuhaus nur um einige Zehner μ pro Tag zu. Schon das erste Tempo liegt unter dem bis dahin Gewohnten, das letzte bedeutet immer noch einige Netzebenen pro Sekunde. Daß diese Verlangsamung von Bedeutung ist, zeigt sich rein praktisch: beim langsamsten Wachstum treten höchst interessante neue Züge heraus, die wir unten noch zu berühren haben. Diese Versuche sind ausschließlich an Kugeln ausgeführt. Von der Technik der uns besonders wichtigen Versuche von Neuhaus sei erwähnt, daß über die möglichst abgeschlossene im Thermostaten befind-

1) A. Rauber, Die Regeneration der Kristalle, Leipzig 1895—1901.

2) 3 Stadien des Wachstums einer Kugel von Kalium-Chromalaun, beobachtet von Herrn Günther-Kiel. Der Verfasser möchte Herrn Kollegen Spangenberg, Herrn Günther und Herrn Dr. Neuhaus auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung²⁾ dieser und der Figuren 11 und 12 für den Vortrag und die Wiedergabe an dieser Stelle danken.

3) A. Johnsen l. c. S. 4.

4) W. Schnorr †, Versuche bis 1920, aus dem Nachlaß veröffentlicht von K. Spangenberg: Zeitschr. f. Krist. 68, 1, 1928.

5) Übersicht in: N. Jahrb. f. Min., Mügge-Festband 1928, S. 1198.

liche, gerührte Lösung ein sehr langsamer Strom trockner Luft (etwa 25, 50 u. dgl. Liter pro Tag) hinweggeführt wird, um eine regelmäßige und ganz langsame Einengung der Lösung zu erreichen. Gerade das Steinsalz, über das man am ehesten hoffen kann, theoretisch etwas auszusagen, erfordert experimentell so hohe Sorgfalt.

Wir fragen nun zunächst nach dem Element des Vorgangs, das am wichtigsten sein muß: der Energiemenge, die beim Anlagern oder Abreißen eines Teilchens ausgetauscht wird. Diese Aufgabe bietet schon so viel, daß sie zunächst einmal für sich vorgenommen werden muß. Die eigentliche Kinetik ersetzen wir — im Sinne geläufiger Vermutungen — vorläufig durch die ganz einfache Annahme, daß die Vorgänge, bei denen am meisten Energie frei oder am wenigsten verzehrt wird, statistisch vor weniger günstigen bevorzugt sein werden, oder daß das Wachstum, wenn wir uns so in der Nähe des Gleichgewichts halten, über die energetisch vorteilhaftesten Einzelvorgänge weg verlaufe — solche Wege aber, auf denen Einzelvorgänge liegen, die ungewöhnlich viel Energie erfordern, vermeide. Dem, der sich etwas in den Gegenstand vertieft, wird bald deutlich, daß er zu verwickelt ist, um anders als in solch stufenweisem Vorgehen angegriffen werden zu können.

Wir beschränken uns deshalb auch auf Gitterarten, in denen die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen einfach als Entfernungsfunktion gelten kann. Die erwähnten Anlagerungsenergien sollen sich also einfach additiv aus den Beiträgen der Nachbarn zusammensetzen, die das herankommende im Gitter findet. Das wird für van der Waalssche und für elektrostatische Kräfte zwischen Ionen gelten. Das angefügte Teilchen muß abgeschlossen sein und bleiben. Homöopolare Bindungen im engeren Sinn, bei denen Gemeinsamkeit oder Austausch von Elektronen eine maßgebende Rolle spielt¹⁾, erfordern hier natürlich ebenso eine spezielle Behandlung wie bei der Bildung einzelner Moleküle.

Für die Ermittlung der Energiewerte machen wir wieder zunächst die denkbar einfachsten Annahmen. Die wichtigste davon ist allgemein auf diesem Gebiet üblich: wir rechnen so, als zeige das Kristallgitter bis an die Grenze gegen die molekular disperse

1) s. den Vortrag von Herrn London S. 59 ff.

Phase Anordnung und Abstände des Inneren. Für unser Hauptbeispiel, das Chlornatrium, hat Madelung¹⁾ experimentell nachgeprüft, daß äußerlich nachweisbare elektrische Felder bei den mit der Neubildung solcher Flächen eintretenden Verrückungen der Oberflächenionen nicht zustande kommen²⁾. Wir dehnen diese Annahme mit auf das neu herankommende Teilchen aus: es baue korrekt das Gitter fort, so daß für den nächsten Schritt wieder unsere vorige Voraussetzung gilt.

§4. Allgemeines Schema der Anlagerung. Die einheitliche Klasse der isograden Anlagerungsvorgänge. Wir beginnen damit, eine bekannte Aufgabe in Form eines Anlagerungsvorganges zu behandeln. Es sei die Energie U zu bestimmen, die man gewinnt, wenn man ein Mol des Kristalls aus seinen atomistischen Bestandteilen aufbaut. Haben wir eine heteropolare Verbindung vor uns, so handelt es sich in erster Linie darum, die Energieberechnungen an Ionengruppen, wie sie schon bei der Diskussion der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen gebraucht werden³⁾, auf ein ganzes Gitter auszudehnen, also um die bekannte Aufgabe, die zuerst von Madelung⁴⁾ gelöst und von Born durch Einführung abstoßender Kräfte verfeinert worden ist.

Wir verfahren hier nun ganz systematisch: der Kristallkörper werde in möglichst gleichwertigen Schritten aufgebaut. Es wird freilich nicht möglich sein, lauter streng gleichwertige Schritte zu machen, denn in der Nähe eines Randes wird das Teilchen stets prinzipiell eine andere Umgebung und damit andere Anlagerungsenergie vorfinden als auf dem Inneren der Oberfläche, dem wir es auflagern. Wir können aber den Einfluß des Randes durch Anwendung eines großen Kristallkörpers, auf dem wir aufbauen, beliebig herabsetzen. Das soll geschehen; wir erreichen damit, was bei der Berechnung der Gitterenergie vorausgesetzt wird: man bestimmte die Energie eines Kristallgitters pro Mol ohne Berücksichtigung der Oberflächeneinflüsse.

1) E. Madelung, Physik. Zeitschr. **20**, 494, 1919.

2) W. Braunbeck berechnet (Naturwiss. **16**, 546. 1928), daß die Verlagerung der obersten 100-Netzebene beim Steinsalz 3 Promille des normalen Netzebenenabstandes betrage.

3) Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916; bes. S. 329 ff.

4) E. Madelung, Physik. Zeitsch. **19**, 524, 1918.

Für eine Verbindung sind die Schritte nicht von Atom zu Atom gleichwertig. Hier muß verlangt werden, daß die Anlagerung jeder stöchiometrischen Gruppe in gleicher innerer Reihenfolge und die Anlagerung der ganzen Gruppen in gleichen Schritten geschehe. Von dieser Komplikation indessen, die für unsere Aufgabe nichts prinzipiell Wichtiges bietet, wollen wir hier absehen. Wir wünschen Bedingungen, in denen möglichst rein das Verhältnis des einzelnen Teilchens zum Körper des Kristalls zu übersehen ist und operieren deshalb mit gleichartigen Teilchen. Das ist auch bei heteropolaren Verbindungen möglich, wenn wir nur Ionen gleicher absoluter Ladung, wenn auch verschiedenen Vorzeichens in gleichwertiger Situation im Gitter haben, wie es beim Steinsalz der Fall ist, das uns bei dieser prinzipiellen Diskussion als erstes Beispiel einer heteropolaren Verbindung dienen soll.

Auch das Prinzip der Ordnung, der wir beim Aufbau folgen müssen, werde der Deutlichkeit halber sofort an dem durchsichtigen einfachen Würfelgitter erläutert, dessen Punkte die Ionen des Steinsalzes abwechselnd besetzen. Von allen hier vorliegenden Möglichkeiten werde zuerst wieder die der Anschauung einfachste, die Ordnung nach den Netzebenen der Würfelfläche, benutzt. Wir können so vorgehen, daß wir zunächst Punkt um Punkt eine der Würfelkante parallele Kette, aus solchen Ketten systematisch nacheinander die Netzebene bauen und auf dieser, sobald sie uns groß genug scheint, um vom Randeinfluß abzusehen, wieder Punkt um Punkt, Kette um Kette die nächste entstehen lassen. So gewinnen wir schließlich den ganzen Kristallkörper.

Das Wichtigste daran ist für unseren Zweck, daß wir dabei, um den Kristall zu erhalten, stets nur einen und denselben Schritt dauernd wiederholen. Fig. 2 stellt ein Schema der Lage dar, die jedes Teilchen vorfindet. Es setzt eine im Aufbau begriffene Kette fort (Pfeil 1), legt sich neben eine Netzebene (Pfeil 2) und auf einen Block des Kristallmaterials (Pfeil 3). Wir können auch sagen, es lagere sich an eine Halbkette, eine Halbfläche und einen Halbblock des Kristallkörpers an. Denken wir die Kette nach vorn, die Ebene nach rechts, den Block nach oben wiederholt, so ist das Teilchen ganz eingeschlossen in der Nachbarschaft, die es im Inneren des vollständigen Kristallkörpers haben wird. Von dieser Nachbarschaft ist in der Situation, die wir ins Auge fassen,

gerade die Hälfte vorhanden; wir können die typische Lage schlagwortmäßig als Anlagerung an den „halben Kristall“ kennzeichnen. Dieser Schritt nun, dauernd wiederholt, führt nach L Malen dazu, daß der Kristallkörper um ein Mol gewachsen ist. Die dabei freiwerdende Energiemenge U zerfällt also in L gleiche Teile u , die bei den einzelnen Schritten frei wurden: die molekulare Anlagerungs-

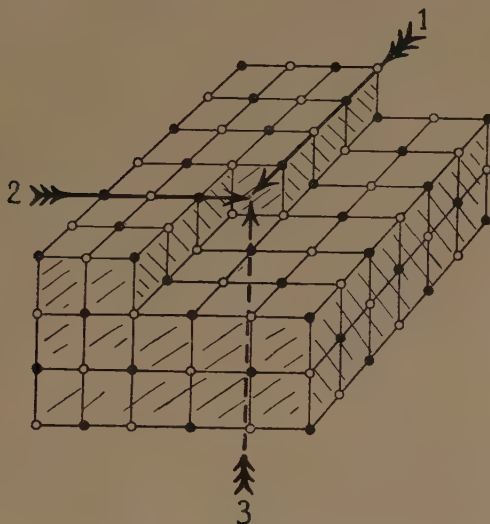


Fig. 2.

energie unseres regelmäßigen Verfahrens ist gleich der molekularen Gitterenergie:

$$u = \frac{U}{L}$$

Gelingt es uns also, die Anlagerungsenergie für einen Schritt zu berechnen, dessen dauernde Wiederholung den ganzen Kristallkörper ergibt, so ist die Aufgabe, die Gitterenergie zu berechnen, gelöst.

Die Illustration mit einigen Zahlen schieben wir bis zur speziellen Behandlung des heteropolaren Falles zurück und führen zunächst die allgemeine Behandlung weiter. Wir müssen zunächst beachten, daß ein solch geordneter Aufbau, wie wir ihn hier voraussetzen, in verschiedener Weise möglich ist. Statt der Würfelebene könnten wir etwa auch die Rhombendodekaeder-

ebene unseres Gitters als „Leitfläche“ benutzen und ebenfalls den ganzen Kristall in gleichwertigen Schritten, Teilchen um Teilchen, Kette um Kette, aus solchen Ebenen aufschichten. Der einzelne Anlagerungsvorgang an der 110-Fläche muß wiederum dieselbe Energie $u = \frac{U}{L}$ ergeben, da man nach L Schritten wiederum ein Mol des Gitters gewonnen hat. Dabei kann es nichts ausmachen, ob man in der Ebene selbst etwa den zur Würfelkante oder den zur Raumdiagonale parallelen Ketten gefolgt ist. Das gleiche gilt für den Aufbau längs anderer Flächen und Ketten; wenn nur die Schritte, die man macht, gleichwertig wiederholbar sind, liefert jeder dieselbe Anlagerungsenergie.

Demnach hebt sich für uns aus den mannigfaltigen Anlagerungsvorgängen, die an den verschiedenen Flächen desselben Kristalles möglich sind, eine einheitliche Klasse heraus. Wir wollen sie als die „wiederholbaren“ Anlagerungen bezeichnen, und ein Aufbauverfahren, das sich ihrer bedient, kurz „isograden“¹⁾ Aufbau nennen. Sie ergeben sämtlich dieselbe Anlagerungsenergie, nämlich die molekulare Gitterenergie u .

Augenscheinlich werden die wiederholbaren Vorgänge bei Wachstum und Auflösung eine ausgezeichnete Rolle spielen müssen. Es muß für die Frage, ob eine Netzebene sich als Grenzfläche des Kristallkörpers entwickelt, von Bedeutung sein, ob sie als Leitfläche eines isograden Aufbaus dienen kann. Sind an einer Grenzfläche wiederholbare Anlagerungen möglich, so wird es für die Fortentwicklung von Bedeutung sein, ob sich etwa andere finden, die eine höhere Anlagerungsenergie liefern. Der Satz, daß geregelter Auf- und Abbau auf jeder solchen Fläche zur selben Energie für den Einzelschritt führt, gibt, so sehr er sich von selbst versteht, zunächst einmal einen sehr brauchbaren festen Anhalt. Man sieht einen verschiedenen Flächen gemeinsamen Zug, an dem man jedenfalls den Grund für die Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen nicht suchen darf.

§ 5. Die theoretische Behandlung des Wachstums und des AuflöSENS. Diese Überlegungen lassen sich in sinngemäßer Erweiterung auch auf verwickeltere Gitter anwenden. Wir wenden

1) Diese Bezeichnung wurde beim Vortrag noch nicht benutzt.

ns jetzt unmittelbar unserer eigentlichen Frage, der Behandlung von Wachstum und Auflösung zu. Wir brauchen dazu die Energie aller der verschiedenen Anlagerungs- und Ablösungsvorgänge, die an dem Kristallblock möglich sind. Als Anschauungsbeispiel diene uns wieder die in Fig. 2 gegebene Würfelfläche. Die Anlagerungsenergie setzt sich augenscheinlich aus drei Termen zusammen, die der Anlagerung an die Kette, neben die Ebene, auf den Block entsprechen. Nun möge vorausgesetzt sein, daß man, wie das bei praktischer Rechnung immer geschieht, die Energien nicht gleich in absolutem Maß, sondern in praktischen Einheiten aus der molekularen Welt ausdrückt — man wählt etwa die Energie zur Einheit, die bei der Anlagerung an einen einzelnen Nachbarn gewonnen wird. In diesem Maße mögen die molekulare Gitterenergie Φ_0 , die Einzelbeiträge von Kette, Ebene, Block mögen Φ' , Φ'' und Φ''' heißen. Dann gilt also für den wiederholbaren Schritt stets:

$$\Phi_0 = \Phi' + \Phi'' + \Phi'''$$

Mit denselben Elementen lassen sich nun auch die übrigen Möglichkeiten ausdrücken, die ein Teilchen an einem von Flächen dieser Art begrenzten Kristall findet. Zum Beispiel interessiert der Betrag, den man erhält, wenn ein Teilchen sich allein auf einer Netzebene ansiedelt und so den Versuch macht, eine neue anzulegen, er ist einfach Φ''' . Für den ersten Anfang einer Kette neben der letzten abgeschlossenen Kette einer begonnenen, aber noch nicht vollendeten Netzebene erhält man $\Phi''' + \Phi''$. Fig. 3 gibt außer diesen drei Fällen, mit denen alles erschöpft ist, was innerhalb der im Zustand regelmäßigen Fortbaus angenommenen Fläche vorkommen kann, noch Werte für den Rand und die Ecke gegen andere Würfebenen. Man erhält sie ebenfalls aus Φ' , Φ'' , Φ''' durch einfache Überlegungen, die wir wohl nicht besonders auszuführen brauchen.

Fig. 4 gibt dasselbe für den Fall des Angriffs auf einen von Würfebenen begrenzten Kristallblock. Ein Teilchen mitten aus einer Ebene herauszureißen, erfordert die Ablösung vom unterliegenden Block (Φ'''), von zwei Halbebenen (etwa „rechts und links“ von der Kette, in der das Teilchen sitzt), also $2\Phi''$ und schließlich von den beiden Hälften der Kette, der es angehört

(etwa „vorn und hinten“), das ist $2\Phi'$. Im ganzen ist also der in der Figur notierte Wert $2\Phi' + 2\Phi'' + \Phi'''$ nötig, eine relativ sehr hohe Energie, dem entsprechend, daß das Teilchen schon fast vollständig umgeben ist; an der Lage ganz im Innern eines Kristalls fehlt nur die Übersichtung mit einem Block, also ein Beitrag Φ''' . Man würde natürlich eben diese Energie gewinnen, wenn man

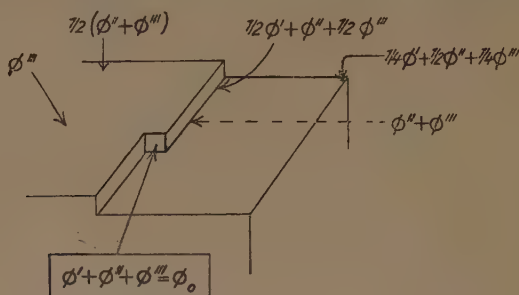


Fig. 3.

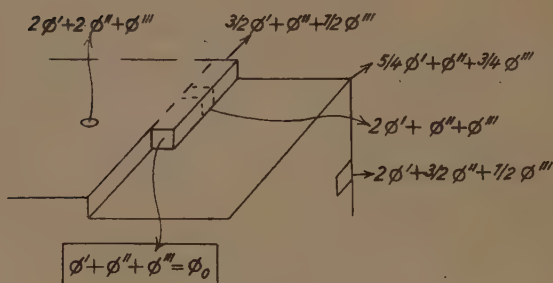


Fig. 4.

das Teilchen als letztes mitten in eine Ebene einfügte, und das gleiche gilt für alle in Fig. 4 dargestellten Fälle; wir hätten sie alle auch in Fig. 3 eintragen können, als Schritte, die eine Kette, Fläche oder einen Block abschließen. Wir werden aber sehen, daß abschließende Schritte uninteressant sind; was wir brauchen, ist jeweils der Beginn des Aufbaus neuer Ebenen und Ketten oder der Beginn des Angriffs auf sie. Dem entsprechend sind die Fälle auf Fig. 3 und 4 verteilt. Gemeinsam ist beiden der Wert Φ_0 für das Ende der laufenden Kette, der ja einfach der molekularen Gitterenergie u entspricht, die beim Auf- und Abbau der

Hauptmasse des Materials maßgebend ist. Daneben aber stehen jetzt Werte für nicht wiederholbare Schritte, für den Beginn des Auf- und Abbaus der Ketten und Flächen, die von Φ_0 abweichen. Bei der einleitenden Überlegung über die Gitterenergie vernachlässigten wir diese Fälle absichtlich, denn ihr Beitrag zur Gitterenergie konnte durch Wahl eines genügend großen Kristalls beliebig herabgedrückt werden. Soll aber ein wirklicher Kristall wachsen oder aufgelöst werden, so kommt die Entwicklung nicht um sie herum. Ihr Einfluß auf die Energiebilanz im großen mag beliebig gering sein, für die Kinetik sind diese Fälle von Bedeutung.

§ 6. Beispiel des idealisierten homöopolaren Kristalls.

Den allereinfachsten Fall würden wir vor uns haben, wenn unser einfaches Würfelgitter mit lauter gleichen Atomen besetzt wäre, die einander sämtlich anziehen. Wir wollen diesem aufs äußerste vereinfachten Beispiel eines homöopolaren Kristalls eine kurze Betrachtung widmen, vor allem, um gewisse Unterschiede in bestimmter Form vorzeigen zu können, die zwischen dem Fall der allgemeinen Anziehung und dem Fall der heteropolaren Gitter, in denen neben der Anziehung auch Abstoßung tätig ist, bestehen.

Die potentielle Energie zweier einzelner Teilchen im Minimalabstand diene als Energieeinheit. Die Kraft falle so rasch mit der Entfernung, daß wir bei der Bildung der Energie nur die nächste Nachbarschaft zu berücksichtigen brauchen. Wir beschränken uns auf die Nachbarn im Minimalabstand längs der Würfelkante, auf die im $\sqrt{2}$ -mal so großen Abstand längs der Flächendiagonale des Elementarwürfels und die im $\sqrt{3}$ -mal so großen Abstand längs dessen Raumdiagonale. Es sind die bekannten 26 Nachbarn, die bei klassischen molekulartheoretischen Überlegungen von Bedeutung sind. Wir verwenden eine einfache Symbolik, indem wir an drei Stellen hintereinander die Zahl der Kanten-, Flächen-, Raumdiagonal-Nachbarn aufführen, — ein ganz primitives Maß der potentiellen Energie, das uns nicht an ein bestimmtes Kraftgesetz bindet und doch erlaubt, anzugeben, wie sich die Energiewerte zwischen verschiedenen Lagen abstufen. Wir nehmen also an, die potentielle Energie sei mit noch größerer Entfernung so klein gegen unsere erste Stelle, daß wir weitere „Stellen“ nicht mehr anzugeben brauchen.

Nach diesen Voraussetzungen ist:

$$\Phi'_{100} = 1/0/0$$

$$\Phi''_{100} = 1/2/0$$

$$\Phi'''_{100} = 1/4/4.$$

Es liefert also die Anlagerung neben die Fläche mehr als an die Kette, und die auf den kompakten Block am meisten. Bei so einfachem Kraftgesetz, unter allgemeiner Anziehung, wächst die potentielle Energie einfach mit der Menge der in die Nähe kommenden Materie. Noch mehr als der letzte Fall liefert natürlich die Anlagerung neben eine unvollendete Netzfläche

$$\Phi'' + \Phi''' = 2/6/4$$

und noch mehr die gleichzeitige Fortführung einer Kette, der „wiederholbare“ Schritt,

$$\Phi_0 = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 3/6/4;$$

das ist zugleich, unseren allgemeinen Überlegungen entsprechend, die molekulare Gitterenergie Φ_0 — das Atom wird an 13 Nachbarn angelegt, die Hälfte derer, die es inmitten des fertigen Gitters umgeben — es kommt an den „halben Kristall“.

Wir sehen also vor uns, wie bei solch einfachem Gitter die Energien der möglichen Anlagerungen sich abstufen, wir begegnen einem Prinzip, das für Ordnung sorgt: ein korrektes Weiterbauen wird am besten belohnt; man erhält mehr Energie, als wenn man irgendwo mit neuen Einzelatomen oder Reihen anfängt.

Wir erläutern dies noch an einer weiteren Ebene, der des Rhombendodekaeders 110. Die Punktabstände in ihr sind 1 und $\sqrt{2}$. Wir wählen zum Bau die Reihen längs 1 — parallel zur Würfelkante. Dann ist:

$$\Phi'_{110} = 1/0/0$$

$$\Phi''_{110} = 0/1/2$$

$$\Phi'''_{110} = 2/5/2$$

Zusammen gilt wieder:

$$\Phi'_{110} + \Phi''_{110} + \Phi'''_{110} = 3/6/4,$$

aber eine ganz andere Verteilung. Das freie Aufwachsen eines Atoms gibt bereits mehr als die Hälfte von Φ_0 :

$$\Phi'''_{110} = 2/5/2$$

die Anlage einer neuen Reihe liefert:

$$\Phi''_{110} + \Phi'''_{110} = 2/6/4.$$

Die Überlegenheit des korrekten Weiterwachsens ist vorhanden, aber längst nicht so ausgesprochen wie bei der Würfelfläche. Wir sehen vor uns, daß natürlich die Energie pro Atom im isograden Weiterbau auf dieser Ebene dieselbe ist, wie in der Würfelebene, daß aber die Bedingungen für die erste Anlage einer Ebene erheblich andere sind als dort.

Damit können wir am einfachsten Beispiel den Gedanken erläutern, aus dem heraus wir das Wachstum betrachten wollen. Der Weiterbau angefangener Ebenen liefert bei Würfel- und Rhombendodekaederflächen dasselbe — hier haben wir also keine Unterlage dafür, statistische Unterschiede einzuführen —, die tangentiale Fortführung begonnener Reihen sollte bei beiden — wenn wir unsere ganz einfachen Annahmen festhalten — gleich schnell ablaufen. Zur ersten Anlage der Flächen aber muß man bei beiden durch Prozesse hindurch, die weniger liefern und dies Minimum ist beim (100) erheblich tiefer als bei (110). Wir müssen also erwarten, daß die erste Anlage von (110)-Ebenen statistisch viel häufiger gelingt, als die von (100) — das heißt die (110)-Ebenen zeigen nach der üblichen Sprechweise „schnelleres Wachstum“, sie wachsen weg, der Körper zeigt immer stärkere Betonung des Würfels.

Zunächst richten wir nun noch unsere Aufmerksamkeit auf das Verhältnis von Innerem der Fläche zu deren Rand. Es ist unter anderem von Bedeutung für die Frage, wo neue Reihen und Flächen begonnen werden mögen. Wir vermuten qualitativ, daß die Werte am Rand geringer werden, da die anziehende Nachbarschaft unvollständiger ist, als im Inneren.

Wir fassen wieder speziell die Würfelflächen ins Auge und notieren noch einmal den Wert Φ'''_{100} für die Auflagerung eines Atoms auf das Innere einer Netzfläche:

$$\Phi'''_{100} = 1/4/4$$

stellen daneben das für die Auflagerung auf einen Rand:

$$\frac{1}{2} (\Phi'' + \Phi''') = 1/3/2$$

und auf eine Ecke

$$\frac{1}{4} \Phi' + \frac{1}{2} \Phi'' + \frac{1}{4} \Phi''' = 1/2/1$$

und sehen so die erwartete Abnahme vor uns.

Von Interesse ist noch der Wert für einen Reihenbeginn am Rande. Anlagerung des ersten Atoms neben einer Netzebene bringt innen:

$$\Phi'' + \Phi''' = 2/6/4$$

am Rande aber nur:

$$\frac{1}{2} \Phi' + \Phi'' + \frac{1}{2} \Phi''' = 2/4/2$$

Allgemein sind die Prozesse innen denen am Rand überlegen.

Analog lassen sich andere Gitter, zunächst etwa das flächenzentrierte und raumzentrierte kubische Gitter, behandeln. Wir gehen auf die leicht zu gewinnenden Ergebnisse hier nicht ein. Bei den Hauptvertretern dieser Typen, den metallischen Elementen, liegen die energetischen Verhältnisse kaum so einfach, wie wir hier voraussetzen; zwischen den Atomrümpfen, für die die Röntgenanalyse diese Gitter gefunden hat, befinden sich die Leitungselektronen. Nur ein flächenzentriertes Gitter, Argon, würde den Voraussetzungen dieses Beispiels entsprechen, und hieran scheint über die Ausbildung sichtbarer Kristallflächen noch nichts beobachtet zu sein.

§ 7. Energieverhältnisse für den Fall des heteropolaren Kristalls. Treten nun wesentliche Änderungen auf, wenn das Gitter heteropolar ist? — Wir wissen, daß ein allein bei heteropolaren Verbindungen möglicher Zug, die Abstoßung zwischen gewissen Teilnehmern, schon im Einzelmolekül eine wichtige Rolle spielt, — auf ihr beruht die „Verstärkung“ der Ionen bei Komplexbildung, z. B. die Säurenatur der Hydroxyde höherer Kernladung, wie etwa $\text{H}_2(\text{SO}_4)$. Wir müssen auch bei der Fesselung von Teilchen an den Kristallkörper auf erhebliche Unterschiede gegen den homöopolaren Fall gefaßt sein. Um dies für sich hervortreten zu lassen, beschränken wir uns in dieser Darstellung ganz auf den elektrostatischen Anteil der Gesamtenergie, der, wie man weiß, der bei weitem überwiegende ist. Die Betrachtungen können als unmittelbare Fortsetzung derer gelten, die man an einzelnen Ionen-

gruppen ausführen kann. Die Energie werde wie früher¹⁾

$$u = \Phi \cdot \frac{e^2}{d}$$

geschrieben. Die Einheit für die Φ -Werte ist also die Energie, zwei Nachbarn zu trennen, die in dem nächsten im Gitter gegebenen Abstand d einander gegenüberstehen.

Die Gesamtenergie erhält man am einfachsten durch passend geordnete Summierung. Bilden wir zunächst als Anfang des Kristalls die der Würfelkante parallele Ionenkette, so ergibt die Anlagerung eines Ions an den nächsten Nachbarn den eben festgesetzten Wert $+1$, die Annäherung an den übernächsten, der abstößt, den Beitrag $-1/2$, weiter folgen $+1/3$, $-1/4$, $+1/5$ und so fort. So ergeben sich als Anlagerungsenergien an eine Kette aus einem, zwei, drei . . . Gliedern die zunächst stark schwankenden Werte:

$$+1; +0,5000; +0,8333; +0,5833;$$

die in den Endwert

$$\begin{aligned} \Phi'_{100} &= 1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - \dots = \ln 2 \\ &= 0,69315 \end{aligned}$$

convergieren.

Für uns ist sowohl das starke Schwanken des Anfangs von Interesse, das als eine unvermeidliche Erscheinung für die erste Anlage einer Reihe von Bedeutung sein muß, wie der Endwert, dessen Bedeutung wir schon durch das Zeichen Φ'_{100} gekennzeichnet haben: Dieser Endwert gibt die normale Anlagerungsarbeit an das Ende einer praktisch unendlich ausgedehnten Halbkette aus der 100-Ebene — der in Fig. 2 durch den Pfeil 1 gekennzeichnete Beitrag zum wiederholbaren Schritt.

Um auch die beiden Beiträge Φ''_{100} und Φ'''_{100} zu erhalten, genügt es, die Energiewerte zu bestimmen, die bei der Anlagerung des Ions neben ein Glied einer unendlich langen Kette der eben betrachteten Art frei werden. Wir denken uns das anzulagernde Ion

1) In den ursprünglichen Rechnungen (1916 l. c.) war ein Ionenradius als Einheitsabstand eingeführt, während jetzt, nachdem über die Ionenradien Genaueres bekannt ist, zweckmäßiger mit dem Abstand der Ionenmitten gerechnet wird. Die Φ sind also gegen früher verdoppelt.

in verschiedenen Entfernungen von der Kette auf dem am Orte eines Ions der Kette errichteten Lot angebracht. Man findet den in Fig. 5 veranschaulichten Verlauf, eine sehr rasche Abnahme des Potentials¹⁾. Als Abstandseinheit ist in der Abszisse der Ab-

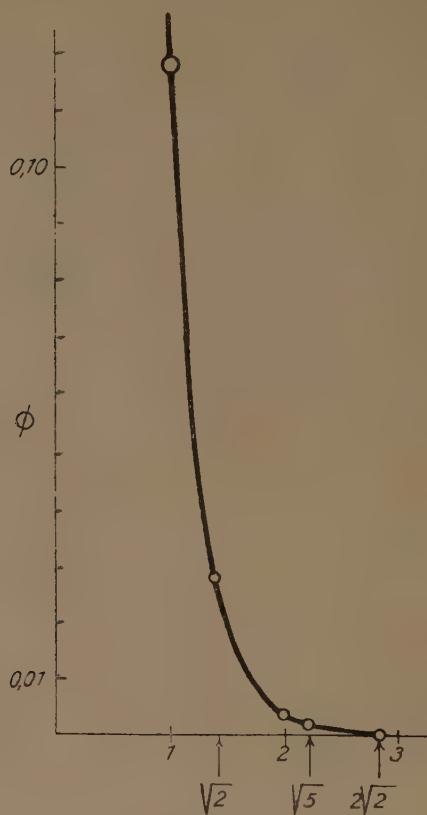


Fig. 5.

stand der Glieder der Kette selbst (oben mit d bezeichnet) verwendet. Schon im Abstände 1, in dem man, wenn das der Kette

1) Der bezeichnende steile Absturz des Potentials ist bereits von Madelung bei seiner Ermittlung der Gitterenergie rechnerisch verwertet worden; die hier weiterhin benutzten genaueren Zahlenwerte sind mit Hilfe einer elementaren Berechnungsweise gewonnen, die für eine allgemeine Darstellung über Valenzkräfte entwickelt wurde.

angehörnde nächste Ion allein stünde, den Wert 1 fände, ist Φ vermöge der Kompensation durch die Nachbarn auf fast $1/10$ dieses Wertes gesunken und im Abstände $2\sqrt{2}$ ist der Beitrag der Kette zu Φ nur noch 0,00020. Danach sinkt er unter die letzte Stelle, die wir noch angeben. Coulombsche Felder regelmäßiger Ladungsanordnungen fallen überaus rasch ab, eine Eigenschaft, die sich z. B. auch bei zentrierten Gruppen, Radikalen oder Molekülen, sehr stark geltend macht, was bei Urteilen über den Polaritätsgrad solcher Verbindungen gelegentlich nicht genügend beachtet worden ist¹⁾. Die Figur macht deutlich, daß das elektrostatische Feld der regelmäßigen Ionenkette sich praktisch nur auf wenige Atomabstände erstreckt; man sieht, wie die Coulombkräfte unter solchen Umständen den Charakter von „Nahkräften“, von „Molekularkräften“ annehmen, indem sie in raschem Abfall nur auf die nächste molekulare Nachbarschaft Einfluß ausüben.

Die Kette ist deshalb ein vorzüglich geeignetes Bauelement, um den Beitrag der Netzebene (Φ') und des Blocks (Φ'') zu berechnen. Man hat nur die Wirkung weniger Nachbarketten aus diesen Gebilden zu summieren. Man erhält:

$$\begin{aligned}\Phi''_{100} &= 0,1144 \\ \Phi'''_{100} &= 0,0662\end{aligned}$$

Demnach wird der gesamte Wert für den wiederholbaren Schritt:

$$\Phi_0 = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0,8738$$

Da wir eine binäre Verbindung haben, pflegt man den doppelten Wert — die Anlagerungsenergie eines positiven und eines negativen Teilnehmers zusammengenommen — anzugeben, hat also als molekulare Gitterenergie:

$$u = 2\Phi_0 \cdot \frac{e^2}{d} = 1,7476 \frac{e^2}{d}$$

den bekannten, zuerst von Madelung berechneten Wert.

1) So wird z. B. aus Flüchtigkeit gern auf unpolaren Bau des Moleküls geschlossen, (z. B. verwendet H. G. Grimm diese Schlußweise, — etwa Geiger und Scheels Handbuch XXIV, 544, ebenso früher W. Biltz). Der Verfasser hält diesen Schluß, bei dem außerdem wichtige Zusammenhänge zerrissen werden, nicht für tragfähig.

§ 8. Die Bedeutung der Anlagerungs- und Ablöseenergien für das heteropolare Gitter. Bis hierher diene der geordnete Aufbau nur als Gedankenprozeß, der das erstrebte Ergebnis, die Energie des wiederholbaren Schritts oder die Gitterenergie, möglichst durchsichtig entstehen lassen sollte. Wir fragen nun danach, was die gewonnenen Größen für wirkliche Aufbauprozesse bedeuten mögen.

Aus Φ'_{100} , Φ''_{100} und Φ'''_{100} setzen sich wiederum in der oben geschilderten Weise die Anlagerungs- und Ablöseenergien an dem von Würbelflächen begrenzten Kristall zusammen.

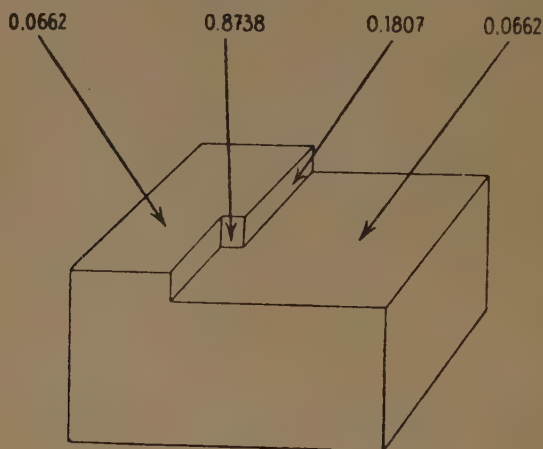


Fig. 6.

Wir fassen zunächst wiederum die für das Wachstum in der Würbelfläche selbst wichtigsten Größen ins Auge. Fig. 6 entspricht Fig. 2, wir haben den typischen Zustand der in Fortentwicklung begriffenen Würbelfläche: sowohl Netzebene wie Kette liegen unvollendet auf der letzten abgeschlossenen Netzebene. Das herankommende Teilchen findet drei Möglichkeiten der Anlagerung. Es kann sich irgendwo frei auf der Netzebene ansiedeln, als erstes Glied einer neuen. Dabei wird frei:

$$\Phi'''_{100} = 0,0662$$

Es kann sich ferner irgendwo neben die letzte Kette legen, als erstes Glied einer neuen. Dabei wird schon etwa das Dreifache frei:

$$\Phi''_{100} + \Phi'''_{100} = 0,1807$$

Es kann schließlich den wiederholbaren Schritt ausführen und die Kette fortbauen. Das ergibt wiederum fast das Fünffache:

$$\Phi'_{100} + \Phi''_{100} + \Phi'''_{100} = \Phi_0 = 0,8738$$

Das sind überraschend große Unterschiede. Die Tatsache, daß gerade der reguläre Fortbau der Würfelfläche mit einem Energiegewinn belohnt wird, der allen anderen Möglichkeiten des Fortwachsens weit überlegen ist, muß von Bedeutung dafür sein, daß das regelmäßige Raumgitter nach außen hin den bezeichnenden Zug zeigt, durch den die Körperklasse der Kristalle zuerst auffiel, daß es ebene Grenzflächen ausbildet.

Um die Größe der Energieunterschiede, von denen hier die Rede ist, lebendig zu machen, erinnern wir an ihr Verhältnis zur thermischen Energie. Der Exponent $\frac{\Delta E}{kT}$ des Boltzmannausdruckes wird mindestens für das Gleichgewicht, in dessen Nähe wir uns ja halten wollen, von Bedeutung sein. kT ist für Zimmertemperatur in der Größenordnung einiger 10^{-14} erg oder Hundertstel Volt — die Einheit für Φ bei der Energetik von Ionengruppen aber etwa das Hundertfache¹⁾ in den 10^{-12} erg oder ganzen Volt.

Speziell hier beim Steinsalz ist $\frac{e}{d} = 5,09$ Volt. Demnach gehen auch die Energieunterschiede für die verschiedenen eben betrachteten Anlagerungsmöglichkeiten nach ganzen Volt ($V' + V'' + V''' = V_0 = 4,45$; $V'' + V''' = 0,920$; $V''' = 0,337$ Volt). Unserer Aufgabe steht der wohlbekannte Fall des Elektronenaustritts aus Metallen nahe — auch dort löst man einzelne geladene Teilchen vom massiven Körper ab. Die Unterschiede der Elektronenablösearbeiten an verschiedenen Metallen, die ihnen praktisch so erhebliche Charakterunterschiede aufprägen, gehen ebenfalls nach wenigen Volt — die erhebliche technische Überlegenheit thorierter gegenüber reinen Wolframglühfäden z. B. beruht auf einem Unterschied von weniger als zwei Volt in der Richardsonkonstante. Die Energieunterschiede, die wir eben fanden, müssen für die Vorgänge zwischen Kristall und disperser Phase von erheblicher Bedeutung sein.

1) Ann. d. Phys. 49, S. 268. 1916.

Wir denken etwa an das Gleichgewicht mit einer Lösung. Die Lösungswärme beträgt bei Alkalihalogeniden nur wenige Prozente der Gitterenergie (bei NaCl z. B. — 0,45 gegenüber 183 Cal, bei NaBr + 0,85 gegenüber 172 Cal); die Energie der wiederholbaren Anlagerung eines Anions und Kations wird also von der Arbeit, sie dem hydratisierenden Wasser zu entreißen, praktisch gerade aufgezehrt. Um die im Augenblick unwesentliche Frage nach der Verteilung auf Anion und Kation auszuschalten, exemplifizieren wir auf einen Idealfall, in dem Anion und Kation statisch gleichwertig sind. Dann findet auch der Übergang des einzelnen Ions zur wiederholbaren Anlagerung, also zum Kettenende am Kristall, ohne Verbrauch oder Gewinn von Energie statt. Der Beginn einer neuen Reihe oder Ebene aber liefert, wie wir wissen, nur einen Bruchteil der Energie des wiederholbaren Schritts. Hier sind also Gewinn und Verbrauch nicht mehr ausgewogen¹⁾ und man muß, um einen solchen Schritt zu ermöglichen, eine Energiemenge von der Größenordnung der Gitterenergie selbst aufbringen — aus der Wärmebewegung muß sich ein Energiebetrag zusammenfinden, der in die Größenordnung des Hundertfachen der mittleren Energie des Einzelteilchens bei Zimmertemperatur geht. Man bemerkt, welches Interesse die Feststellung von Neuhaus hat, daß unter sauberen Verhältnissen das Wachstum normal zur 100-Ebene, das ja dieser Einzelprozesse bedarf, praktisch stehen bleiben kann, während andere Flächen wachsen. Wir kommen darauf unten zurück.

Fig. 7 zeigt in der rechten Hälfte die Größen Φ für den Beginn einer neuen Reihe mitten auf einer 100-Netzebene. Sie konvergieren nach den auf S. 20 besprochenen Schwankungen schließlich im Werte $\Phi' + \Phi'' = 0,7593$. Die linke Hälfte zeigt den Abschluß der letzten Reihe mitten in der vorangehenden Netzebene, beginnend mit $\Phi' + 2\Phi'' + \Phi'''$. Der Beginn der neuen

1) Dieser Unterschied verschwindet auch nicht durch die Tatsache, daß das Ion bei solcher Anlagerung stärker hydratisiert bleibt, oder, wie man es auch ausdrücken kann, die Hydratisierung der Krystalloberfläche bei solchem Schritt zunimmt, während sie beim wiederholbaren Schritt, der ja das Außenfeld des Krystallkörpers unverändert läßt, keine Änderung erfährt und deshalb für das Gleichgewicht (vgl. S. 43 ff.) ohne Bedeutung ist.

Ebene ist durch abnorme Senkung der Anlagerungsenergie bezeichnet.

Man könnte von einer „Autokatalyse“ der einzelnen Netzebene (und ebenso der einzelnen Reihe in der Ebene) sprechen; ist einmal der seltene Fall des Beginns verwirklicht und festgehalten worden, so ist der Weiterbau erleichtert — in Berührung mit der Lösung wird er in die Größenordnung thermisch leicht zu liefernder Energiewerte gerückt. In einer übersättigten Lösung muß das tangential Wachstum der einzelnen Netzebene rasch ablaufen

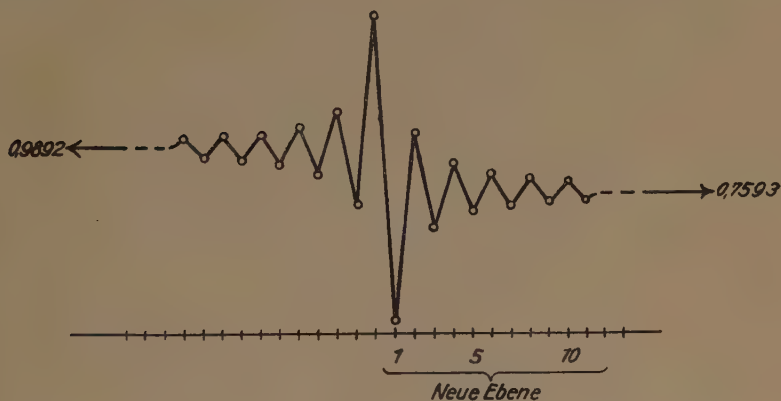


Fig. 7.

können, wenn einmal der Beginn gelungen ist. Demnach muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß das Wachstum pulsierend verläuft. Auch Konzentration und Übersättigung in der Nähe des Kristallkörpers dürfen demnach nicht ohne weiteres so angenommen werden, als verbrauche der Kristall mit gleichförmiger Geschwindigkeit das herandiffundierende Material. K. Spangenberg hat die daraus folgende rhythmische Übersättigung bereits in eingehende Überlegungen¹⁾ eingestellt.

Analog steht es bei der Auflösung: die Figur wird nun von rechts nach links durchlaufen, die dargestellten Arbeiten sind jetzt zu leisten und an der Stelle, wo die tiefere Ebene angebrochen werden muß, steht eine abnorm hohe Energieforderung; es ist

1) K. Spangenberg, Neues Jahrb. f. Min. B. B. 57, 1197 (Mügge-Festschrift), 1927.

leicht, in wiederholbaren Schritten die angegriffene Ebene ganz fortzunehmen, schwer, eine neue anzugreifen. In Wachstum und Auflösung ist die Ausbildung sauber abgeschlossener Netzebenen als Grenzflächen begünstigt.

Die hierfür entscheidende Abstufung der Φ hat sich im heteropolaren Fall weit stärker gefunden, als im Fall der allgemeinen Anziehung. Die sehr allgemeinen Schemata von § 6. lassen erkennen, daß dort zwar ebenfalls der isograde Fortbau begünstigt ist, daß Φ_0 aber nicht einmal das Dreifache von Φ''' erreicht, während es an der NaCl-Würfelebene das Dreizehnfache beträgt. Dies rührt daher, daß die Abstufung der Φ' , Φ'' , Φ''' in beiden Fällen durchaus verschieden ist. Diese Größen bedeuten die Potentiale einer Halbkette, einer Halbebene, eines Halbraumes aus dem Gitter auf ein in Fortsetzung des Gitters angebautes Teilchen. Im Fall der allgemeinen Anziehung steigen die Werte stets in dieser Reihenfolge, denn es ist allein der geometrische Umstand maßgebend, daß das Teilchen mehr und mehr anziehende Nachbarn vorfindet. An der heteropolar besetzten Würfelebene aber fallen die Werte:

$$\Phi' = 0,6931 \quad \Phi'' = 0,1144 \quad \Phi''' = 0,0662$$

weil das elektrostatische Streufeld dieser Multipole mit ihrer zunehmenden geometrischen Geschlossenheit abfällt.

Das „wilde“ Aufwachsen eines Ions auf dem von einer 100-Ebene abgeschlossenen Block bedeutet also deswegen energetisch so wenig, weil das elektrostatische Feld dieses Blocks sehr wenig nach außen streut. Der wiederholbare Schritt ist deshalb so überlegen, weil er den Anschluß an die Kette, das „offenste“ Gebilde enthält. Man darf also nicht, wie auf den ersten Blick nahe liegt, die Überlegenheit des wiederholbaren Schritts allein darin suchen, daß das Teilchen sich hier am stärksten der Nachbarschaft einfüge. Der Einfluß der Polarität verschiebt die Verhältnisse erheblich¹⁾.

1) Analoges gilt natürlich für andere Wechselwirkungsterme; reine Abstoßung z. B., wie sie der erste Bornsche Ansatz für die Wechselwirkung der Elektronengebäude selbst annahm, kennt die Compensation entgegengesetzter Vorzeichen, auf der die oben angeführte Abstufung der elektrostatischen Terme beruht, nicht — vergrößert daher die von uns be-

Er führt geradezu zu einem Umschlag in den Beziehungen zwischen Rand und Innerem der Fläche. Fig. 8 und 9 entsprechen Fig. 3 und 4. Während unter allgemeiner Anziehung stets das Innere überlegen war, das mehr Nachbarn bietet, ist es hier der Rand. Der Grund dafür ist stets, daß hier Teile der Nachbarschaft fehlen, die in Summa abstoßend wirken, also ein Zug, der allein bei Polarität möglich ist. Man sollte hiernach erwarten, daß die Ebenen eines reinen Würfels vom Rande aus angelegt werden, indem zunächst eine Kette von einer Ecke aus den Rand „säumt“, die nächsten sich ihr parallel anschließen. Wiederholt sich bei raschem Wachstum die Anlage rascher, als nach innen hin ausgefüllt wird, so sollten die Ränder der Würfelflächen gegen das Innere überhöht werden. Die treppenartig vom Rande nach innen abgestufte „näpfchen-“ oder „hohlpyramiden“-artige Ausbildung der Würfelflächen ist aber als bezeichnend für Kochsalz bekannt. Dies Zusammentreffen ist bemerkenswert. Da bei raschem Wachstum aber jedenfalls Keime mitwirken, die von außen vorgebildet auf die Fläche fallen, da dabei auch die Zufuhr aus der Lösung voraussichtlich die Ränder vor den Flächenmitten begünstigen wird, stehen noch Einwände dagegen offen, daß hier gerade die von uns betrachtete energetische Abstufung das entscheidende Element sei, und man bedarf zur Sicherung jedenfalls noch vergleichender Versuche.

trachteten Unterschiede zwischen den Anlagerungsenergieen. Dies zeigt sich sehr schön an den von Herrn Stransky berechneten Zahlen (vgl. Anm. S. 7). Van der Waals-Kräfte andererseits wirken nach den obigen Überlegungen ausgleichend; daß sie die nötige Größenordnung besitzen, um sich geltend zu machen, heben gerade an dem Einzelfall, der uns den kleinsten Φ -Wert (Φ''') liefert, der Anlagerung eines Einzelteilchens auf eine geschlossene unbegrenzte 100-Fläche des Steinsalzgitters, J. E. Lennard-Jones und Beryl M. Dent, (Trans. Faraday Soc. XXIV, 92, 1928) hervor und veranschaulichen es durch graphische Darstellung des Potentialverlaufs, der hier (analog unserer Figur 5) für den Coulomb-term noch steiler abfällt als für den van der Waals-Term. Wir haben diese ganzen Feinheiten oben noch nicht eingeführt; für die am besten beobachteten Vorgänge in wässriger Lösung müßte man sie durch analoge Beiträge aus der berührenden Flüssigkeit ergänzen, alles dies aber tritt noch vermutlich zurück gegenüber den Beiträgen der Oberflächenhydratation (vgl. S. 26).

Die rechte Hälfte der Fig. 7 zeigt die Energiewerte einer freien geradlinigen Ionenkette, vermehrt um Φ''' . Man kommt damit zur Frage, wie es mit der der Bildung freier Ionengruppen, von Paaren NaCl, Selbstkomplexen von $(\text{NaCl}_2)^-$ aufwärts, die man schließlich als Kristallkeime bezeichnen wird, neben dem Kristallkörper steht, und wie weit die Anlagerung solcher vorgebildeter Gruppen

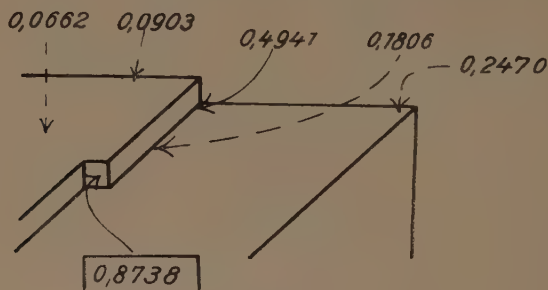


Fig. 8.

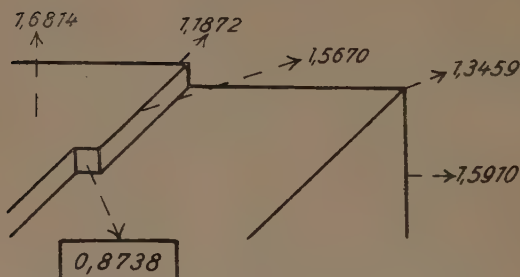


Fig. 9.

in das Wachstum eingreift. Ohne Zweifel ist ein entscheidender Schritt gelungen, wenn erst ein Ionenpaar nebeneinander am Kristallkörper steht. Die Anlagerung eines fertigen Paares gibt natürlich nur $2\Phi'''$, und es stufen sich überhaupt die maßgebenden Einzelvorgänge an der Würfelfläche bei der Anlagerung fertiger Paare nahezu ebenso ab, wie bei der von Ionen — die Frage der Richtung der Paare macht die Betrachtungen ein wenig verwickelter — man wird aber insbesondere wiederum auf Reihenwachstum (Paarketten, die Paare stehen quer zur Kette) geführt, wobei natürlich schließlich ein wiederholbarer Schritt vom Werte $(2\Phi_0 - 1)$

resultiert. Diese Fragen aber haben wir für heute schon im Eingang zurückgestellt. Sie erfordern zu richtiger Durchführung begründete Annahmen auch über die Lösung, über die Hydratation von Ion, Paar, Keim und Kristalloberfläche, sowie eingehende statistische Überlegungen. Wir betonen nur, daß sie durchaus diskutiert werden müssen. Auch statistisch seltenere Vorgänge können von Bedeutung werden, da, wie wir sahen, der einfachste Vorgang — die Anlagerung von freien Ionen — um energetisch sehr ungünstige Schritte nicht herumkommt, die sehr selten sein sollten. Es mögen also an sich selten erscheinende verwickeltere Vorgänge daneben zur Geltung kommen können, etwa irgendein Vorgang mit Paaren den Beginn der Ketten mehr erleichtern, als es der einfache Vorgang tut. Wir begeben uns indessen heute nicht auf dies Gebiet, das die Konstitution der Lösung betrifft, wir beschränken uns auf die Betrachtung der Mannigfaltigkeit an energetischen Bedingungen, die allein schon das Kristallgebäude stellt. Die Situation, aus der die anzulagernden Teilchen kommen, betrachten wir als einheitlich, wir diskutieren; wenn man will, den Kristall, der mit einer vollständig dissoziierten Lösung statisch gleichwertiger Ionen in Berührung steht.

Ist ein Paar aufgelagert, so findet das dritte Teilchen im unpolaren Fall die Stellung größten Energiegewinnes da, wo er beiden möglichst nahe ist, also neben dem einen, im polaren Fall am ungleichnamigen des Paares an der Seite, wo er dem gleichnamigen möglichst fern ist, also in Fortsetzung der mit dem Paar begonnenen Kette. Kommt es, wie wir voraussetzen, auf den jeweils größten Energiegewinn beim Einzelschritt an, so läuft die Entwicklung weiter im begonnenen Sinn auseinander; im unpolaren Fall bildet sich ein flächenhafter, im polaren ein linearer Keim der neuen Netzebene — eine Kette wird so weit laufen, wie die ungestörte Ausbildung der Unterlage erlaubt. Das weitere Fortwachsen freilich sollte, wenn einmal erst die Kante einer neuen Netzebene vorliegt, nach den früheren Überlegungen auf jeden Fall reihenweise längs deren Rand erfolgen; das führt aber am flächenhaften unpolaren Keim zum gleichmäßigen Wachsen an allen Kanten, also einer gleichmäßigen Ausdehnung des Bereichs nach Länge und Breite, am linearen polaren Keim zur Anlage neuer Ketten neben der alten. Dieser Vorgang ist wichtig auch für den Habitus

der Flächen, streifige Struktur und Vicinalenbildung. Wir beschränken uns hier auf die regulären Flächen.

§ 9. Die Zone der Flächen mit Würfelkantenkette im Lichte der Theorie. Im Steinsalzgitter ist die Würfelkantenkette energetisch so stark ausgezeichnet, daß man zunächst nach den weiteren Flächen fragen wird, in denen sie vorkommt. Die durch sie definierte „Zone“ läuft in Fig. 11 (Neuhaus) (s. Tafel II) von oben nach vorn über die Kugel herunter. Wir sehen Flächen ($h0l$):

001 und 100 (Würfel)
102 und 201 (Pyramidenwürfel)
101 (Rhombendodekaeder)

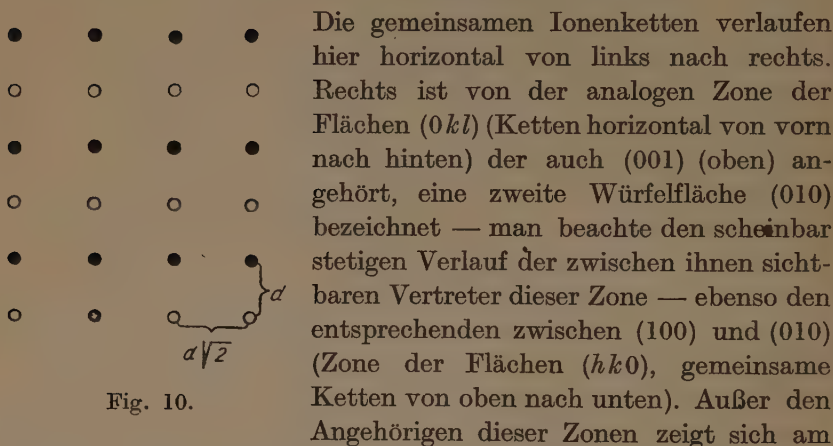


Fig. 10.

Wachstumskörper überhaupt nur eine Flächenart, das Oktaeder (111).

Die in der Mitte zwischen je zwei Würfelflächen liegende Rhombendodekaederfläche zeigt in Aufsicht das in Fig. 10 gegebene Netz. Die Würfelkantenketten laufen im Abstand $d\sqrt{2}$ nebeneinander her, wobei jedes Ion in der nächsten Kette einen gleichnamigen Nachbarn findet. Wir haben eine ausgesprochene Anisotropie in der Fläche. Längs der Würfelkantenketten ist augenscheinlich isograder Aufbau möglich — die dazu senkrechten Ketten aber sind dafür nicht zu gebrauchen. Zwar sind die Schritte geometrisch gleichwertig — die Energiebeträge bei der Anlagerung aber sind es nicht, da die Ionen einer solchen Kette gleiches Vorzeichen haben, so daß Φ' nicht konvergiert,



Fig. 11.

THEORY OF
QUANTUM MECHANICS

sondern mit der Länge der Kette monoton anwächst. Wir begegnen zum erstenmal dem Problem „gleichioniger“ Gebilde, das bei gleichionigen Netzebenen ([111] des NaCl) noch ernsthafter wird. Nach unseren Voraussetzungen können wir nicht annehmen, daß solche Gebilde mit ihren extremalen Energiewerten, mit überaus ungünstigen Anlagerungsbedingungen, als Grenzen realisiert werden; wir müssen sie sowohl als Grenzketten wie als Grenzflächen ausschließen. Hier ist also zu folgern, daß die Rhombendodekaederfläche längs der Würfelkantenketten angelegt wird. Demnach ist wieder:

$$\Phi'_{110} = \Phi'_{100} = 0,6931$$

Φ''_{110} aber ist negativ, da jedes Ion von der Nachbarkette abgestoßen wird:

$$\Phi''_{110} = -0,02748^1)$$

Da nun der Schritt längs der Würfelkantenkette wiederholbar ist und für solche allgemein gilt:

$$\Phi' + \Phi'' + \Phi''' = \Phi_0,$$

muß $\Phi'' + \Phi'''$ für Würfelkantenketten der ganzen Zone konstant sein, da Φ_0 und Φ' konstant sind.

$$\text{Also ist: } \Phi'' + \Phi''' = (\Phi'' + \Phi''')_{100} = 0,1807$$

Demnach gilt hier:

$$\Phi'''_{110} = 0,1807 - \Phi''_{110} = 0,2082$$

Φ''' ist also weit höher als für die Würfelfläche — die erste Auflagerung von Ionen weit wahrscheinlicher, das Hemmnis für die erste Anlage neuer Netzebenen weit schwächer als dort. Da Φ' erhalten blieb, ist auch die Fortführung der Kette begünstigt, man hat als Endwert in der Einzelkette:

$$\Phi'_{110} + \Phi'''_{110} = 0,9014$$

Hieran fällt sofort auf, daß die Energie des „wiederholbaren“ Schrittes $\Phi_0 = 0,8738$ überschritten ist. Das hängt natürlich mit dem charakteristischen negativen Φ'' zusammen. In der Würfel-

1) In der ersten Publikation waren die beiden letzten Stellen durch einen Rechenfehler entsteht.

ebene war es positiv — ihre erste Kette blieb mit $\Phi'_{100} + \Phi'''_{100} = 0,7593$ unter Φ_0 — erst in den folgenden steigerte sich Φ durch das positive Φ'' der Nachbarketten bis auf Φ_0 . Führen wir aber auch hier bei 110 einen isograden Aufbau durch, indem wir planmäßig Nachbarkette neben Nachbarkette aufbauen, so wird Φ von dem zu hohen Wert $\Phi'_{110} + \Phi'''_{110}$ durch die Mitwirkung der negativen Φ'' , die Abstoßung der Nachbarketten, zum korrekten Wert Φ_0 herabgedrückt, in der dritten Kette wird er praktisch schon erreicht.

Damit tritt der interessante neue Zug auf, daß der einen vollständigen Aufbau ermöglichende „wiederholbare“ Schritt nicht der energetisch günstigste ist. Energetisch ist es natürlich vorteilhafter, der Abstoßung der Nachbarreihen aus derselben Netzebene auszuweichen und eine entferntere Kette anzulegen. Folgt das Wachstum statistisch vor allem dieser Möglichkeit — und das entspricht unseren Voraussetzungen —, so wird zwar auf 110 rascher Material abgelagert als auf 100, aber in Einzelketten, nicht in korrekter Ausbildung einer geschlossenen Netzebene. Dies Bauen mit einem Energiegewinn, der über das Mittel hinausgeht, auf Kredit sozusagen, kann nun nicht unbegrenzt fortgesetzt werden. Zwar genügt schon das Ausbleiben der unmittelbaren Nachbarreihen, um praktisch den betrachteten hohen Φ -Wert zu erreichen (die übernächste Reihe trägt, wie wir von Fig. 2 her wissen, nur noch einen Beitrag — 0,0002 zu Φ bei) — man kann also praktisch die Hälfte der Reihen mit diesem Φ anlegen — dann aber steht man vor der Notwendigkeit, die Lücken auszufüllen und an die abstoßenden Nachbarn anzubauen. Der hohe Wert von Φ''' läßt den ersten Schritt einer solchen Kette zwischen zwei Nachbarn mit 0,1539 immer noch günstiger erscheinen, als die erste Anlage der Würfelnetzebene mit 0,0662. Der endgültige Wert in ihr bleibt mit 0,8471 hinter Φ_0 zurück, im Mittel muß schließlich für die ganze Ebene Φ_0 resultieren.

Aber die energetischen Verhältnisse lassen nicht etwa erwarten, daß nun zunächst einmal alle Lücken ausgefüllt werden und so wenigstens vorübergehend eine korrekte 110-Ebene als Kristallgrenze geschaffen wird. Sobald nämlich nur zwei Ketten dieser Ebene nebeneinander liegen, „lohnt“ es sich mehr, auf ihnen ein Ion und die daran anschließende Kette zu bauen, also eine neue



Fig. 12.



70 1001
ABSTRACTED

Netzebene anzufangen, als an der alten noch unvollendeten weiterzubauen. In dieser müssen, um die Lücken zu füllen, die Ionen zwischen abstoßende Nachbarn eingesetzt werden, — die erste Kette der neuen Ebene findet noch keinen solchen Nachbarn, findet aber, wie man leicht nachrechnet, wegen des raschen Abfalls des Potentials der Ketten, schon von den zwei Ketten her, die die Unterlage bilden, fast das volle Φ'''_{110} . Nach unseren Voraussetzungen können wir also nicht erwarten, daß 110 als korrekte Netzebene sich abschließt, wie 100, es muß vielmehr die neue Netzebene schon in einzelnen Ketten zu wachsen anfangen, bevor die vorangehende ausgefüllt ist. Fig. 13 zeigt in einem Querschnitt senkrecht zu den Ketten, daß eine solche Kette auf zwei unteren bereits eine Kante

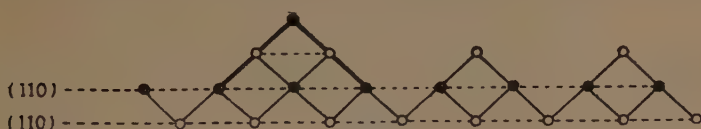


Fig. 13.

zwischen zwei Würfebenen vorstellt. Da man auch bei weiterer Fortsetzung nirgends einem Stadium begegnet, in dem die energetischen Verhältnisse die korrekte Ausbildung einer 110-Ebene verlangten, die Ausbildung von Würfelkanten sich vielmehr dauernd vergrößern muß, muß man erwarten, daß diese schließlich sichtbar werden. Ist eine künstliche 110-Unterlage geschaffen, wie es auf der Kugel in den Polen für 110 angestrebt wird, so muß sich zwar wegen des großen Φ''' dort rasch Material ablagern, es sollte aber nicht eine molekular genaue 110-Ebene, sondern ein parallel zur Würfelkante gestreiftes Feld entstehen. Fig. 12 (siehe Tafel III) (Neuhaus)¹⁾ zeigt dies Feld zwischen 102 und 201. Die Streifung ist hier bereits sehr grob — sie „bildet sich aus zunächst kaum sichtbaren Anfängen bei fortschreitendem Wachstum der {110}-Flächen erst ganz allmählich heraus“²⁾, wie wir erwarten müssen. Bereits in den ersten Kugelwachstumsversuchen an Steinsalz fiel Artemjew 1911 auf, daß 110 im Gegensatz zu 100 und 210, die klare Reflexe liefern, nur als „Schimmer“ sichtbar werde,

1) A. Neuhaus l. c. Fig. 3.

2) A. Neuhaus l. c. S. 32.

die Streifung ist wohl zuerst von Schnorr¹⁾ beobachtet worden. Sie ist für uns als bezeichnende Folge der energetischen Verhältnisse und des danach von uns vermuteten längs der Würfelkante gerichteten Wachstums sehr wichtig.

Nähere Diskussion zeigt, daß ein analoges Verhalten von allen Flächen dieser Zone erwartet werden sollte, die zwischen 210 und 120 eingeschlossen liegen. In der Tat erstreckt sich dies Gebiet im Kugelversuch gelegentlich gerundet und mit der angegebenen Streifung von 210 bis 120. Die Grenzen gegen diese Flächen und die Deutlichkeit, mit der noch gelegentlich 110 sich darin abzeichnet, wechseln stark mit den Versuchsbedingungen. Nach der anderen Seite aber setzt sich 210, sobald es den Würfel erreicht, in scharfer Kante dagegen ab (z. B. Fig. 12).

§ 10. Systematischer Überblick der theoretisch zu erwartenden Wachstumsverhältnisse für die Zonen. Einen systematischen Überblick der theoretisch für die Zone zu erwartenden Verhältnisse beginnt man am besten mit 100. Wir fragen nach den Größen Φ''' , die für die Anlage neuer Netzebenen von Bedeutung sind. 100 selbst zeigt, wie wir wissen, das sehr niedrige $\Phi'''_{100} = 0,0662$. Dreht man nun die Zonenaxe aus

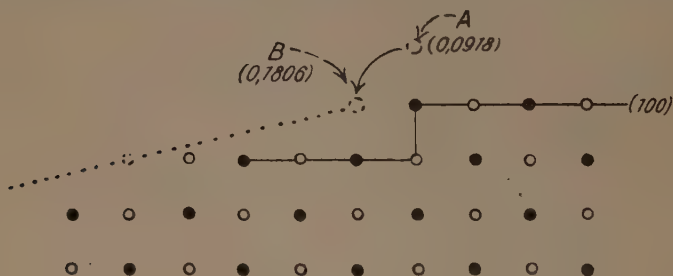


Fig. 14.

100 heraus — Fig. 14 zeigt eine Nachbarfläche dieser Art —, so bedeutet die Anlage der nächsten Netzebene — punktierte Lage — stets dasselbe wie die Einlagerung auf 100 neben eine noch unvollendete 100-Netzebene. Das Φ''' der Nachbarebene ist also:

1) Versuche 1918—1920, veröffentlicht von K. Spangenberg 1928. Zeitschr. f. Krist. 68, 1.

$\Phi''' = \Phi''_{100} + \Phi'''_{100} = 0,1807^1$). Daran ändert sich zunächst auch bei stärkerer Neigung nichts. Man verkürzt damit die Breite der Stufen — das bleibt aber ohne Einfluß, solange diese Breite $3d$ und mehr beträgt, d. h. bis zu (310), da, wie wir wissen, die Beiträge von Ketten, die um $2d$ und weiter entfernt sind, praktisch vernachlässigt werden können. Man hat also um 100 ein erheb-

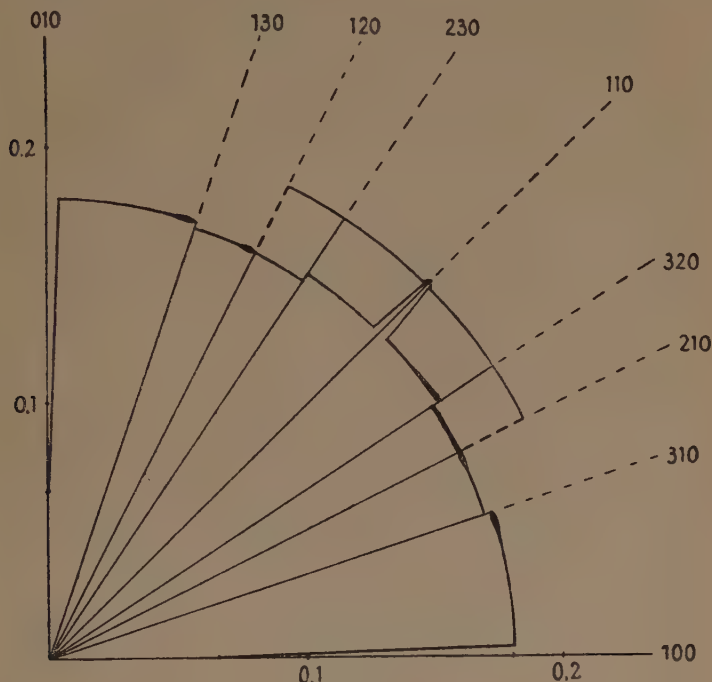


Fig. 15.

liches Winkelgebiet mit einem praktisch konstanten Φ''' , das dem Φ'''_{100} der Würffläche selbst erheblich überlegen ist. Fig. 15 zeigt dies im Polardiagramm und veranschaulicht das tiefe Minimum für 100, das für die gute Ausbildung dieser Fläche unter ihren Nachbarn von entscheidender Bedeutung ist.

Das eben betrachtete Wachstum eines an 100 anstoßenden Nachbarn in normaler Richtung bedeutet nun dasselbe, wie eine

1) Φ'' hingegen ist natürlich verschwindend (vgl. etwa S. 33).

Ausbreitung von 100 nach der Seite. Fig. 14 deutet zugleich die Netzlage am 100-Pol einer Kugel an. Die erwähnte tangentielle Ausbreitung des Randes von 100 (Stellung B) ergibt mit $\Phi''_{100} + \Phi'''_{100}$ mehr als die Auflagerung auf den Rand der 100-Ebene selbst (A). Da Φ beim Herüberführen von A nach B stetig ansteigt, also unmittelbar eine Kraft das Ion von A nach B herüberzwingt, nimmt die Nachbarschaft der Stufe der Würfel Fläche die beste Gelegenheit zum Beginn neuer Netzebenen — die Besetzung des Randes — weg. Das ist natürlich nicht der Fall, wenn schon eine Würfel Fläche unmittelbar an sie anstößt. 100 sollte demnach im letzteren Falle rascher wachsen als im ersten. Wir begegnen damit einem ersten besonders durchsichtigen Beispiel, das darauf hinweist, daß die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche — hierunter versteht man ja das Fortschreiten in der Richtung ihrer Normalen, das von der Anlage neuer Netzebenen abhängt — davon abhängen sollte, an welche Nachbarn sie stößt. Die alte Annahme der Kinematik, sie sei von der Nachbarschaft unabhängig, kann nicht streng sein.

So vorsichtig man nun von vornherein mit der Erwartung sein wird, einer derartigen Wirkung nachweisbar zu begegnen, so bemerkenswert ist es, daß die sorgfältigen langsamen Wachstumsversuche von Neuhaus, bei denen man am ehesten etwas derartiges erwarten könnte, in der Tat einen Einfluß vom hier vermuteten Sinne ergeben haben. Wir entnehmen ihnen die folgenden, bei gleicher Einengungsgeschwindigkeit der Lösung beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten in μ/Tag :

Fläche:	(110)	(210)	(111)	(100)
	243	162	81,3	0
—	—	?	94,7	0
—	—	—	101	9,9
—	—	—	—	12,5

Während bei den ersten, flächenreichsten Formen die Würfel Fläche praktisch stillsteht, wächst sie deutlich, sobald der Nachbar 210 fehlt und noch schneller, wenn auch das anstoßende 111 verschwunden ist, also ein reiner Würfel vorliegt. Die vermutete Erscheinung ist vorhanden und durch eine größere Reihe von Beobachtungen völlig sichergestellt. Ob sie unmittelbar auf die von

uns betrachtete Wirkung zurückgeht oder trotz der Langsamkeit der Anlagerung der stärkere Verbrauch der rascheren Nachbarflächen auf dem Umwege über die Lösung hemmend wirkt, indem er deren Übersättigung herabsetzt, wird nach im Kieler Mineralogischen Institut begonnenen Versuchen, in denen nicht nur die Einengungsgeschwindigkeit, sondern unmittelbar Übersättigungen selbst festgestellt werden, besser beurteilt werden können. Die Schwierigkeit, experimentell die zur Prüfung der molekulartheoretischen Vorstellungen notwendigen reinen Aussagen zu erhalten, darf, wie immer wieder betont werden muß, nicht unterschätzt werden.

Fig. 16 veranschaulicht¹⁾ die Wachstumsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Einengungsgeschwindigkeiten — die den Kurven beige-schriebenen Zahlen geben die über die Lösung geführte Luftmenge (vgl. S. 10) in Liter/Tag. Der überaus interessante praktische Stillstand der Würfelfläche bei kräftigem Wachstum der übrigen fällt hier klar ins Auge. Ihr Wachstum ist hier rein tangential, der Rand gegen 210 hin ist beim schnellsten Versuch während der Versuchsdauer ($4\frac{1}{2}$ Tage) um etwa 1 mm vorgerückt. Ein Normalwachstum aber ist nicht bemerklich, während es an einem in der gleichen Lösung hängenden reinen Würfel $6,7 \mu/\text{Tag}$ beträgt. Dem entspricht in unserem Polardiagramm 15 die tiefe Einsenkung des für das Normalwachstum maßgebenden Φ''' der Würfelfläche inmitten der für das Tangentialwachstum maßgebenden, praktisch konstanten Werte der Nachbarschaft.

Dreht man nun in der Zone weiter von 100 fort, so begegnet man einer wichtigen Grenze bei 210 (Pyramidenwürfel). Hier ist die Stufenbreite $2d$, jenseits treten daneben Stufen der Breite d auf. Die Fig. 17 und 18 zeigen als Beispiel die Fläche 320, bei der beide Stufen in gleicher Zahl vorhanden sind. Ein korrektes Wachstum würde verlangen, daß stets die breitere Stufe zuerst besetzt wird (Fig. 18 oben), man erhält so wiederum das Alternieren von d und $2d$, d. h. dieselbe Fläche, wie vorher — Fig. 17 oben zeigt (stehendes Kreuz), daß so in der Tat die nächste 320-Netzebene besetzt wird. Da erst die dritte Kette fehlt, ist hier Φ''' noch nicht erheblich verändert gegenüber den seit 100 beobachteten

1) Zusammengestellt aus Neuhaus l. c. Tab. 1, 3, 7.

Werten — es bildet im Polardiagramm 15 die innere Kurve. Energetisch aber ist es vorteilhafter, die schmalere Stufe zu besetzen, denn hier fehlt die äußere, abstoßende Kette der Zweierstufen.

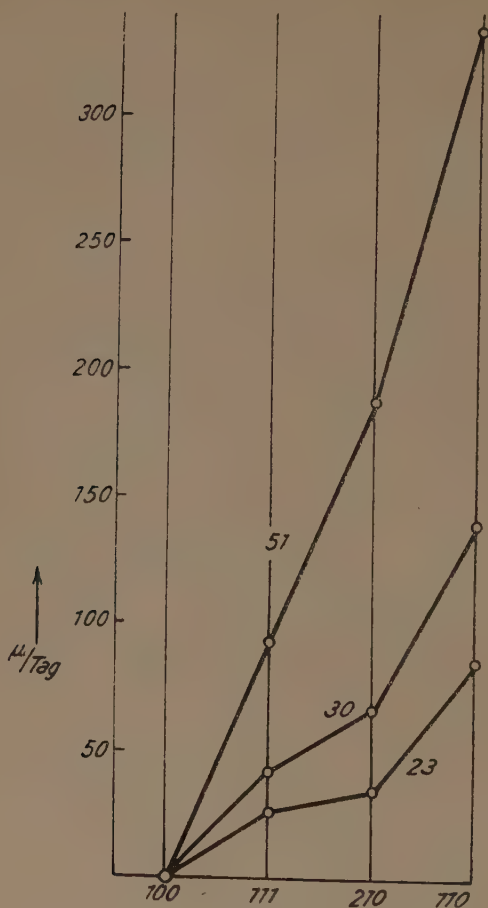
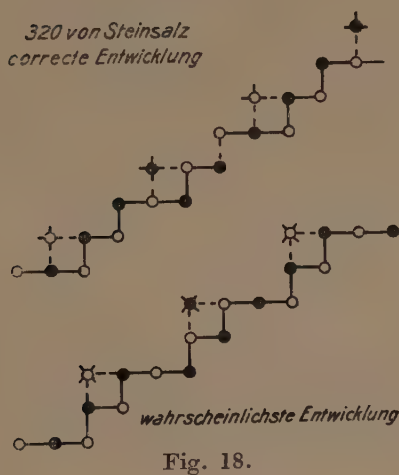


Fig. 16.

Der dafür geltende Wert Φ''' bildet die äußere Kurve. Dieser Prozeß, der bevorzugt sein sollte, bedeutet aber keine korrekte Flächenentwicklung — man bekommt nicht die nächste, sondern schon die übernächste 320-Netzebene (Fig. 17 oben, liegendes Kreuz), die Oberfläche vergrößert sich, statt sich selbst gleich zu bleiben, zu

Würfelstufen (Fig. 18 unten). Das gilt für alle Flächen dieses Bereichs (zwischen 210 und 110).

Wir sehen demnach, wie im Polardiagramm an der Spaltung der Werte Φ''' sichtbar wird, in 210 die Grenze zweier Gebiete



verschiedenen Verhaltens — nach 100 zu stimmen Vorschrift für korrekten Weiterbau und energetische Vorliebe zusammen —, nach 101 zu geraten sie in Konflikt. Im Kugelversuch sehen wir demgemäß auf der einen Seite zwei gute Flächen aufeinander zu wachsen und in scharfer Kante zusammenstoßen, auf der anderen Seite

eine ausgesprochen schlechtere Ausbildung der Flächen mit Neigung zur Rippung längs Würfelkanten.

210 selbst wächst an der Kugel, wie ebenfalls schon Artemjew beobachtete, in guten, einwandfreie Reflexe liefernden Facetten — im Gegensatz zu 110 — und gibt so ein besonders durchsichtiges Beispiel dafür, daß es nicht etwa, wie eine alte Regel vermutete, einfach auf die Dichte der Besetzung ankommt. Sowohl 100 wie 110 sind dichter besetzt als 210 — dem Verhalten nach aber steht dies zwischen ihnen. Sobald wir die Polaritäten beachten, ist das verständlich: 100 hat ein stark positives Φ'' , 110 ein negatives, 210 aber, bei dem die Nachbarreihen anziehen, indes weiter entfernt sind als in 100, zeigt einen positiven, aber kleineren Wert¹⁾.

Wir widmen noch ein Wort den „gleichionigen Flächen“. Im Kugelwachstum von NaCl zeigt sich außer den Flächen der Würfelkantenzone, über die wir uns bereits ein Bild gemacht haben, nur noch die Oktaederfläche 111 und das gleiche gilt für natürliches Vorkommen. Hier sind die leitenden Netzebenen mit Ionen gleichen Vorzeichens besetzt. Wir können deshalb nicht erwarten, daß Netzebenen die Grenzen des Kristallkörpers bilden. Die Grenzfläche muß durch mehrere Netzebenen hindurchgreifen. Wir müssen annehmen, daß sie nach einer bestimmten Regel geordnet ist²⁾.

1) 210 bietet interessante Einzelfragen. Herr. Dr. Sörensen, der eine Reihe von Betrachtungen und Rechnungen zu der oben behandelten Anschauung durchgeführt hat (Staatsexamensarbeit Kiel, Febr. 1928), fand, daß hier ein eigenartiges Wachstum in zwei Netzebenen zugleich — mit Bevorzugung einer bestimmten Tangentialrichtung (von 110 auf 100) — das energetisch wahrscheinlichste sein würde. Derartiges muß natürlich vor allem als qualitativer Hinweis genommen werden, wie wenig man von vornherein die Vorstellungen einengen darf, wie groß die Zahl der Möglichkeiten ist, die hinter der Erscheinung des Wachstums einer Fläche stecken können. Trotzdem man darauf gefaßt sein wird, daß strengere Behandlung solch Einzelresultat verschiebt, ist doch erwähnenswert, daß wiederum eine Beobachtung von Neuhaus gerade diesem Ergebnis entgegenkommt. Indes würden wir damit die Entstehung von Vizinalen überhaupt berühren, auf die wir heute nicht eingehen wollen.

2) Eine regellose Atmosphäre kompensierender Ionen, wie sie H. Brandes vermutet, erscheint uns für ein Gebilde so definierter Eigenschaften unwahrscheinlich.

Man wird wieder die Frage nach wiederholbaren Schritten, die einen geregelten tangentialen Aufbau ermöglichen, aufwerfen und muß dann natürlich Ketten vermuten, die durch zwei oder mehr Netzebenen auf- und absteigen. Herr Dr. Sörensen hat diese Frage für 111 des NaCl und 100 des CsCl angegriffen und insbesondere für letzteres feststellen können, daß man von verschiedenen willkürlich angenommenen Anfangszuständen durch die energetisch wahrscheinlichsten Schritte aus zu gleichen Zuständen der Oberfläche geführt wird. Indes sind hier durchaus noch nicht alle Möglichkeiten nachgeprüft, gerade bei den gleichionigen Flächen liegt der Verdacht vorläufiger Stellungen für die äußersten Ionen besonders nahe, in denen sie von der Fortsetzung des Gitters selbst erheblich abweichen, um erst bei weiterer Bedeckung einzurücken.

Wie man auch ordne, auf keinen Fall läßt sich für gleichionige Flächen ein Aufbauplan angeben, bei dem die Schritte für die Einzelionen energetisch gleichwertig sind, wie es in abwechselnd besetzten Flächen möglich ist. Erst eine Gruppe (Paar bei Beteiligung zweier Netzebenen) als Ganzes bietet einen wiederholbaren Schritt. Dieser allgemeine Zug ist wohl das Wichtigste für das Wachstum solcher Flächen¹⁾.

§ 11. Wachstum in seinem Verhältnis zum Gleichgewicht. Die Fig. 8 und 9 zeigen, daß Wachstum und Auflösung des reinen Würfels nicht reziprok verlaufen werden, beide beginnen am Rande, das Wachstum ist im ganzen nicht umkehrbar. Wir führen diese Beziehungen hier nicht näher aus²⁾, sie sollen uns

1) Man hat z. B. Gründe anzunehmen, daß die bekannte Veränderung der Flächenausbildung durch in der Lösung anwesende Fremdstoffe vor allem Stoffen zukommt, die mit einer der beiden Ionenarten Komplexe zu bilden fähig sind. Die bezeichnendste Wirkung ist, daß dann 111 stärker auftritt als in rein wäßriger Lösung; die stärkere Bindung eines der beiden Ionen an einen in der Lösung vorhandenen Begleiter begünstigt das Auftreten der gleichionigen Fläche. Herr Dr. Sörensen wird selbst über eine von ihm entwickelte Überlegung berichten, nach der diese Ungleichförmigkeit mit der Ungleichförmigkeit der Anlagerungsenergien an der gleichionigen Fläche statistisch gerade in dem Sinne zusammenwirkt, daß deren Auftreten gegenüber den Flächen verschiedener Besetzung begünstigt wird.

2) Ein hier vorgetragener Satz über Reziprozität dieser Vorgänge soll an anderer Stelle besprochen werden. S. Sommerfeld-Festschrift 1928, S. Hirzel, Leipzig.

nur dienen, abschließend noch einmal das Verhältnis von Wachstum und Gleichgewicht zu beleuchten. An einer Stelle stimmen ja, wie die Figuren hervorheben, Wachstum und Auflösung überein; der wiederholbare Schritt am Kettenende ist für beide der energetisch naheliegendste. Hier kann man also den Aufbau durch sehr kleine Konzentrationsänderungen in der Lösung vor und rückwärtslaufen lassen — im Bereich dieser Schritte ist ein wahres Gleichgewicht mit der Lösung möglich und, da der wiederholbare Schritt an jeder Fläche dieselbe Energie bietet — die molekulare Gitterenergie — befindet sich jede derartige Fläche mit derselben Lösung als „gesättigter“ im Gleichgewicht¹⁾. Die Frage nach dem Gleichgewicht ist daher einfacher als die nach dem Wachstum²⁾. Die ausgezeichneten Werte des Reihen- und Ebenenbeginns spielen hier höchstens die Rolle von Hindernissen für die Einstellung des Gleichgewichts, sie betreffen so seltene Fälle, daß man nicht annehmen kann, sie bei wirklichem Gleichgewicht eines großen Kristalls mit einer Lösung gerade realisiert zu finden — es wird nicht gerade eine Netzebene abgeschlossen, sondern ein statistischer Austausch mit der Lösung an den Kettenenden dauernd im Spiele sein. Ganz anders aber steht es mit ihrer Bedeutung, wenn nun auf- oder abgebaut werden soll. Die offenen Ketten lösen sich weg oder werden eine nach der andern abgeschlossen und schließlich steht man unweigerlich einmal der Aufgabe gegenüber, eine neue Reihe oder gar Fläche anzubrechen oder zu beginnen. Die ausgezeichneten Energiewerte dieser Schritte kommen ins Spiel — sie bedeuten, in welchem Sinn der Vorgang auch laufe, stets eine ungewöhnliche Energieforderung, also eine Stockung. Sobald diese einmal überwunden ist, geht der Vorgang ebenso flott weiter, wie vorher. Es kommt also für die Schnelligkeit, mit der verschiedene Ebenen normal sich vorwärts schieben — ihre Wachstumsgeschwindigkeit — entscheidend darauf an, wie lange man sich mit den Stockungen aufhält und dies denken wir uns

1) Die Kristallgestalt ändert sich daher nicht, abgesehen von sehr kleinen Formen, bei denen die Randwerte von Bedeutung werden, — womit man wieder in die thermodynamisch von Gibbs gemachte Überlegung mündet, die freilich bei näherer Betrachtung wohl eine verwickeltere Gestalt wird annehmen müssen.

2) Vgl. auch Anm. S. 26.

abhängig von den dafür bezeichnenden Energiewerten. Demnach kommt solch ausgezeichneten Werten, trotzdem sie für die Bestimmung des Gleichgewichts an einem großen Kristallkörper praktisch ohne Bedeutung sind, eine große Wichtigkeit für die Entwicklung der Kristallgestalt zu, denn sie lenken die Wahl der am raschesten wieder in Fortbau kommenden Ebenen.

Der Flüssigkeit fehlt natürlich dieser Gegensatz völlig; die gegen ihre Oberflächenspannung nachgiebige Flüssigkeitsoberfläche kennt keine ausgezeichneten Werte für singuläre Stellungen — sondern nur eine Ablösearbeit — hinter einem austretenden Molekül schließt sich die Oberfläche wieder zum alten Zustand. Erst wenn die anziehende Masse merklich abnimmt, wenn der Krümmungsradius in eine der Reichweite der Molekularkräfte vergleichbare Größenordnung herabsinkt, beginnt nach bekannten Betrachtungen die Ablösearbeit merklich herabzugehen, etwa der Dampfdruck zu wachsen. Der Begriff der unvollständigen, im Aufbau begriffenen Fläche, dem wir entscheidende Bedeutung zuschreiben mußten, fehlt dort völlig.

Deshalb halten wir die Versuche nicht für zweckmäßig, die bei der Behandlung der Wachstumserscheinungen allzusehr an die von den Flüssigkeiten her gewohnten Begriffe anknüpfen — denn diese Begriffe müssen in entscheidenden Punkten unvollständig sein. Dahin gehört die Verwendung der Oberflächenenergie — bei deren Berechnung man natürlich stets eine intakte Netzebene als Grenze des Kristallkörpers angesetzt hat, — oder der Bildungsenergien von flächenhaften Netzebenenkeimen, bei denen einfach die Randenergien großer Ebenenstücke Verwendung finden, ohne die ungewöhnlichen Verhältnisse zu beachten, die gerade bei ihrer ersten Entstehung stattfinden müssen¹⁾. Solche Verfahren sind bei weitem zu summarisch. Die Oberflächenenergie z. B. wird nur da maßgebend sein, wo wirklich die Bildung endlicher Oberflächenstücke in einem Vorgang stattfindet — bei der Spaltung etwa, einer typisch makroskopischen Angelegenheit —; für die Statistik und Kinetik am festen Körper aber kann man es bei diesem groben Begriff nicht bewenden lassen.

1) Das scheint uns der entscheidende Mangel der erwähnten interessanten Arbeit von Brandes zu sein.

Wir haben das uns notwendig erscheinende Verfahren in den Einzelheiten so einfach wie möglich angesetzt und von verschiedenen Seiten der Aufgabe einen ersten Begriff erhalten. Mindestens ebenso wichtig, wie die später an den Rechnungen anzubringenden Verfeinerungen, deren Richtung auf der Hand liegt¹⁾, und vielleicht viel schwieriger ist die Verschärfung der experimentellen Kenntnis über das Verhalten der einfachsten Gitter — wir haben gesehen, welch prinzipiell wichtige neue Züge die letzten Verbesserungen der Beobachtung zutage gebracht haben. Die starken Einflüsse z. B., die mitunter sehr kleine Verunreinigungen auf die Entwicklung der Gestalt üben, verdienen Interesse. Was wir betrachteten, ist bestenfalls erst der Keim einer eigentlichen Theorie dieser Vorgänge — der einfachsten „Oberflächenreaktionen“, die sich denken lassen. Man darf aber erwarten, daß keine vollständige Theorie der Wachstums- und Auflösungsvorgänge, durch die die Kristalle die für sie bezeichnende ebenflächige Begrenzung annehmen, ohne Betrachtungen auskommen wird, die sich in der Weise in die Einzelheiten der molekularen Welt vertiefen, wie wir es hier als notwendig hingestellt haben.

1) Der wichtigste Beitrag, der zur Behandlung der wirklichen Versuchsbedingungen noch einzuführen ist, ist vermutlich die Hydratation der Kristalloberfläche (S. 26).

Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik.

Von

C. N. Hinshelwood, Oxford.

Die Einladung, diesen Vortrag zu halten ist eine Ehre, die ich gar nicht verdient habe; um so mehr muß ich der Leipziger Universität und Herrn Professor Debye meinen herzlichen Dank dafür aussprechen, daß sie mir diese Gelegenheit geboten haben, über reaktionskinetische Probleme¹⁾ sprechen zu können.

Die Reaktionskinetik ist ein Grenzgebiet der Chemie und der reinen Physik, in dem die Physiker und Chemiker nicht immer in voller Eintracht leben. Die Physiker meinen nämlich, die Chemiker sollen Grundversuche machen, die doch eigentlich experimentell viel zu schwierig sind, die Chemiker dagegen stellen den Physikern theoretische Aufgaben, die überhaupt viel zu verwickelt sind. Trotzdem werden Fortschritte gemacht, da es viele Probleme gibt, deren Lösung für den Chemiker besonders wichtig wäre, die aber auch vom rein physikalischen Standpunkt aus von großem Interesse sind. Dabei handelt es sich insbesondere um die Bedingungen, unter welchen Moleküle Einflüsse durch Stoß oder Strahlung aufeinander ausüben können.

Zuerst darf ich wohl ganz in Kürze erörtern, warum wir nämlich glauben, daß die Energie der Moleküle eine Hauptrolle bei chemischen Vorgängen spielt.

Es gibt viele chemische Reaktionen, die mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen; also können alle Moleküle zu einer gegebenen Zeit nicht gleich reaktionsfähig sein. Ferner sind fast alle Reaktionen sehr stark temperaturabhängig, und zwar nach dem wohlbekannten Arrheniusschen Exponentialgesetz. Diese zwei Tatsachen deutet man durch die Annahme, daß nur die sogenannten aktivierten Moleküle reagieren, d. h. Moleküle, die durch

1) Näheres s. C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig 1928.

Stoß, Absorption von Strahlung, oder wie es auch sein mag, einen gewissen Überschuß an Energie über den Mittelwert bekommen haben. Diese Annahme führt unmittelbar zur Arrheniusschen Gleichung, woraus man den Wert der Aktivierungsenergie berechnen kann. Diese Aktivierungstheorie vermag uns ein kohärentes Bild von chemischen Reaktionen zu geben.

Besonders einfach gestalten sich die Beziehungen bei Gasreaktionen, wo man die Stoßzahl und ähnliche Größen unter Zugrundelegung der wohlbekannten Methoden der kinetischen Gastheorie genau zu berechnen imstande ist.

Bei bimolekularen Gasreaktionen (z. B. $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$) findet man, fast ohne Ausnahme, daß die Zahl der in der Zeiteinheit reagierenden Moleküle gleich ist — wenigstens größenordnungsmäßig — der Zahl, die in der Zeiteinheit in Stoß geraten, multipliziert mit dem Faktor $e^{-E/RT}$, wobei E die experimentell aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungswärme ist. Da bei verschiedenen Gasen die Stoßzahl nicht allzusehr variiert, so findet man, daß bei Temperaturen gleicher Reaktionsgeschwindigkeit der Faktor E/RT einen beinahe konstanten Wert besitzt. Dieses Ergebnis kann wohl für einen Beweis dafür gelten, daß in einfachen Fällen Aktivierung nicht nur eine notwendige, sondern auch eine hinreichende Bedingung chemischer Umwandlung ist.

Wenn man es mit termolekularen Reaktionen zu tun hat, so ist die Stoßzahl viel geringer; demnach sollten termolekulare Reaktionen, die bei einer gegebenen Temperatur mit noch meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, mit entsprechend kleineren Aktivierungsenergien verknüpft sein, was auch allgemein durch die Erfahrung bestätigt wird.

Man berechnet die Zahl der Stöße, welche die chemische Umwandlung hervorrufen sollen, indem man die Zahl aller Stöße mit dem einfachen Exponentialfaktor $e^{-E/RT}$ multipliziert. Dieser Faktor wird vom Maxwell-Boltzmannschen Gesetze abgeleitet. Die Anwendung der Formel beruht nämlich auf der Annahme, daß die Energie der Moleküle auf zwei Freiheitsgrade, oder, genauer gesagt, auf zwei Quadratterme verteilt ist. Diese Annahme wäre genau, wenn man sich z. B. den Aktivierungsmechanismus als einen Aufprall zweier Moleküle von genügender Heftigkeit vorstellte. In diesem Falle würden die zwei Freiheitsgrade mit den

zwei entgegengesetzten Komponenten der relativen translatorischen Bewegung verknüpft sein. Wenn dies auch nicht die einzige Möglichkeit zu sein braucht, so möchte ich doch betonen, daß die experimentelle Anwendbarkeit der einfachen Gleichung für bimolekulare Reaktionen zum mindesten beweist, daß auch der Aktivierungsmechanismus ein verhältnismäßig einfacher ist. Denn nur wenn die Energie auf wenige Freiheitsgrade beschränkt ist, kann unsere Formel als gültig angesehen werden.

Aus diesem Ergebnis darf man wohl den Schluß ziehen, daß wahrscheinlich kein längeres Zeitintervall ablaufen wird zwischen dem Stoß und der eigentlichen chemischen Umwandlung. Dies ist also eine Vermutung, die man a priori machen kann. In Übereinstimmung damit findet man, daß Reaktionen, die dem oben erwähnten Gesetz gehorchen, genau proportional dem Quadrat des Gasdruckes, d. h. rein bimolekular verlaufen. Wenn nämlich ein beträchtliches Zeitintervall zwischen Aktivierung und Umwandlung existierte, würden die Reaktionen keinen rein bimolekularen Verlauf zeigen. Das muß ich nun einmal zu erklären versuchen.

Wir nehmen an, daß ein Molekül durch Stoß in einen energiereicheren Zustand gesetzt wird. Wenn die Energie auf viele Freiheitsgrade verteilt werden kann, so kann es wohl vorkommen, daß das Molekül erst nach Ablauf eines Zeitintervalls reagiert — und ferner, daß dieses Intervall länger sein kann als das mittlere Intervall zwischen zwei Stößen. Also besteht eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß das aktivierte Molekül seine Energie wieder durch einen Stoß verlieren wird, ehe es in die reaktionsfähige Phase gerät. Das heißt: die gegenseitige Aktivierung und Desaktivierung der Moleküle wird sehr schnell stattfinden im Vergleich mit der eigentlichen vollendeten chemischen Verwandlung. Das statistische Gleichgewicht zwischen energiereicheren und energieärmeren Molekülen wird durch das Verschwinden aktivierter Moleküle durch Reaktion kaum gestört werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun etwas ganz anderes als die Aktivierungsgeschwindigkeit, sie ist gleich:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Gesamtzahl der} & \times & \text{Bruchteil der Moleküle, die} & \times & \text{ein kleiner} \\ \text{Moleküle} & & \text{ausreichende Energie besitzen} & & \text{Bruchteil} \\ N & \times & f(E) & \times & \chi \end{array}$$

χ ist ein reiner Wahrscheinlichkeitsfaktor.

Nun sieht man leicht ein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Drucke ist. Denn natürlich ist die Energieverteilung vom Drucke unabhängig, solange sie nicht fortdauernd gestört wird. Wir haben also das Kriterium einer monomolekularen Reaktion. Früher meinte man, daß druckunabhängige Gasreaktionen — und Druckunabhängigkeit ist unser experimentelles Kriterium einer monomolekularen Reaktion — Umwandlungen isolierter Moleküle sein müßten. Diese Auffassung ist heute hinfällig geworden. Reaktionen, die unabhängig vom Drucke, und demnach scheinbar unabhängig von Stößen verlaufen können, (sie sind unabhängig von der Stoßzahl nicht aber von Stößen!) kann man bequem quasi-monomolekulare Reaktionen nennen. Es hat sich gezeigt, daß einfache Zersetzungen bimolekular und Zersetzungen komplizierterer Moleküle quasi-monomolekular verlaufen, wie die Tabelle I zeigt:

Tabelle I

Bimolekular	(Quasi-)Monomolekular
Zersetzung von 2 HJ	Zersetzung von N_2O_5
$2 \text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
$2 \text{Cl}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHO}$
2O_3	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
$2 \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$
	$\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{CH}_3$
	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$
	Razemisierung von $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

Bei bimolekularen Reaktionen haben wir also Aktivierung und sofortige Umwandlung: also fortdauernde Störung des statistischen Gleichgewichts. Bei monomolekularen Reaktionen ist es hingegen ganz anders: Ihre Kennzeichen sind viele Freiheitsgrade, keine Umwandlung, bevor das Molekül in die günstige Phase geraten ist, viel Desaktivierung: also geringes Stören des statistischen Gleichgewichts.

Daß viele Freiheitsgrade eine Rolle beim Aktivierungsmechanismus spielen, tritt auch in einem anderen Zusammenhang zutage. Bei niedrigen Drucken wird die freie Weglänge groß: je niedriger der Druck ist, um so wahrscheinlicher wird es sein, daß

die chemische Umwandlung zwischen einem aktivierenden und einem desaktivierenden Stoß stattfindet. Nun fängt das statistische Gleichgewicht an merklich gestört zu werden: und die Reaktion hört auf, einen monomolekularen Gang zu zeigen. Der monomolekulare Geschwindigkeitskoeffizient nimmt von nun an mit dem Drucke ab, was durch die Erfahrung ganz schön bestätigt wird. Dieses Verhalten findet man z. B. bei der Zersetzung von Dimethyläther. Es ist nunmehr gerechtfertigt, die Annahme zu machen, daß im Druckgebiet, wo die Abnahme der Konstante eben anfängt, die Stöße gerade ausreichen, um die Reaktionsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Das heißt, man kann die Aktivierungsgeschwindigkeit berechnen. Bei allen quasi-monomolekularen Reaktionen ist diese Geschwindigkeit viel größer als die Stoßzahl $\times e^{-E/RT}$ und zwar um mehrere Zehnerpotenzen. Eine hinreichende Aktivierungsgeschwindigkeit für die Ätherzersetzung bekommt man erst, wenn man die Energie auf acht bis zwölf Quadratsterme verteilt. Für viele Freiheitsgrade erhält man die Formel

$$\frac{Ze^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT} \right)^{1/2 n - 1}}{\left(\frac{1}{2} n - 1 \right)!} \quad (Z \text{ bedeutet die Stoßzahl in der Zeiteinheit})$$

wobei n die Zahl der Quadratsterme ist.

(Wenn die Energie auf mehrere Freiheitsgrade verteilt ist, wird die Zahl der aktivierenden Stöße infolge der ungeheuren Zahl der Permutationen um Zehnerpotenzen vervielfacht.)

Ich möchte betonen, daß man also zwei unabhängige Stützen für diese Betrachtungsweise hat. Einerseits haben wir schon vom rein kinetischen Standpunkt aus den Vergleich von bimolekularen Reaktionen (einfache Moleküle) mit quasi-monomolekularen Reaktionen (kompliziertere Moleküle) in Rücksicht gezogen. Andererseits lieferte uns das Verteilungsgesetz selbst die Beweise.

Bei monomolekularen Reaktionen kann man doch nicht mehr erwarten, daß ein strenger Parallelismus zwischen Aktivierungswärme und Temperatur gleicher Reaktionsgeschwindigkeit besteht — denn hier kommen weitere spezifische Faktoren in Betracht. Jedoch besteht ein gewisser Parallelismus, wenn auch viel verschwommener als bei bimolekularen Reaktionen (vgl. Tabelle II).

Tabelle II

Reaktion Zersetzung oder Umwandlung von	Temperatur gleicher Reaktions- geschwindigkeit	Aktivierungs- wärme
N_2O_5	328 ⁰	24,700 cal
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$	545 ⁰	40,900 „
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	556 ⁰	43,700 „
$\text{CH}_3\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{CH}_3$	599 ⁰	51,200 „
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	792 ⁰	54,000 „
$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$	800 ⁰	58,500 „
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	812 ⁰	53,000 „
$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	835 ⁰	68,500 „

Nun habe ich wohl schon mit dieser ganz rohen Übersicht genug gesagt, um davon zu überzeugen, daß die Auffassung des Reaktionsgeschwindigkeitsproblems als Aktivierungsenergieproblem keine prinzipiell verfehlte ist. In seinen großen Umrissen hat das Bild einen ganz schönen Zusammenhang.

Wir können nunmehr an die Betrachtung der ungelösten Probleme schreiten, mit einem gewissen Grad von Zuversicht darauf, daß die Schwierigkeiten doch — wenn ich so sagen darf — fruchtbare Schwierigkeiten sein werden.

Das erste Problem, von dem ich sprechen will, hat es mit der berühmten Stickstoffpentoxydzersetzung zu tun. Bei allen übrigen monomolekularen Reaktionen, die bei geringeren Drucken untersucht worden sind, bestätigte man die Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten. Bei N_2O_5 , nach den neuesten Versuchen, ist es bisher noch nicht gelungen, diese Abnahme zu beobachten. Erst bei Drucken geringer als ein Hundertstel Millimeter kann sie, wenn überhaupt, auftreten. Bei diesen Drucken ist die maximale berechnete Aktivierungsgeschwindigkeit beträchtlich kleiner als die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, wie groß auch immer die angenommene Freiheitsgradzahl sei. Es erhebt sich daher die Frage: Wie erhalten denn die reagierenden Moleküle die Energie, die sie doch infolge ihrer tatsächlichen Reaktion erhalten haben müssen?

Man kann drei Annahmen machen, um dieser Schwierigkeit abzuhelpfen.

Erstens kann man annehmen, daß beim Stoß die ganze Energie von zwei Molekülen in das eine von ihnen hineinfließen kann. Diese Annahme, die mir freilich etwas extrem scheint, ist von Fowler verwendet worden. Es läßt sich ganz unmittelbar zeigen, daß diese Annahme mit einer anderen vertauschbar ist, daß nämlich der Moleküldurchmesser für desaktivierende Stöße um ein Vielfaches größer ist als für aktivierende Stöße. Der Molekülquerschnitt der angeregten Moleküle ist natürlich etwas größer als der von Molekülen im Normalzustand. Ob der Unterschied so ausgeprägt sein kann, wie man zu diesem Zwecke vermuten müßte, muß wohl vorläufig dahingestellt bleiben.

Nun kommen wir zu der zweiten Möglichkeit. Man könnte ebensowohl annehmen, daß der Molekülquerschnitt auch für die Aktivierung viel größer sei, als der aus der inneren Reibung oder Wärmeleitfähigkeit auf die bekannte Weise berechnete. Diese Möglichkeit ist recht interessant und schon vorgeschlagen worden. Sie steht in Zusammenhang auch mit einer ganzen Reihe von wichtigen rein physikalischen Beobachtungen.

Die dritte Möglichkeit für das N_2O_5 -Problem liefert die Theorie der Reaktionsketten.

Diese Möglichkeiten besitzen ein Interesse, das weit über die Grenzen des Stickstoffpentoxydproblems hinausgeht. Daher will ich jeder eine kurze Besprechung widmen.

Was das Molekülquerschnittproblem anbelangt, so beobachtet man bei den Erscheinungen der Dämpfung der polarisierten Quecksilberfluoreszenz, daß die Quecksilberatome aufeinander einen Einfluß ausüben können, der den Einfluß weit übersteigt, welchen Atome von Fremdgasen auszuüben imstande sind. Und zwar ist der Einfluß derart, daß man den Quecksilberatomen einen Radius verleihen muß, der den gewöhnlichen, aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten, weit übersteigt. Die gegenseitige Wirkung ähnlicher Moleküle ist wohl als eine Grundfrage der Physik zu betrachten.

[Schon vor einigen Jahren meinten die Spektroskopiker, diese Erscheinung sei für die Spektroskopie von großer Wichtigkeit.]

Mit Bezug auf Fluoreszenzerscheinungen in Lösungen hat Perrin auf eine interessante Tatsache aufmerksam gemacht. In

konzentrierteren Lösungen wird die Fluoreszenz im allgemeinen ausgelöscht. Diese Auslöschung ist auf eine gegenseitige Desaktivierung der Moleküle des fluoreszierenden Stoffes zurückzuführen: und zwar auf eine Wirkung, welche die Moleküle des Lösungsmittels auf die Moleküle des fluoreszierenden Stoffes nicht auszuüben vermögen.

Bei der Zersetzung von Azetaldehyd tritt eine Erscheinung auf, die bis zu einem gewissen Grade damit verwandt zu sein scheint. Diese Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



ist also bimolekular. Dieser bimolekulare Reaktionsverlauf ist keineswegs vom rein chemischen Standpunkt unvermeidlich, wie z. B. bei $2 \text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$. Man hätte daher erwarten können, daß auch Stöße mit Fremdmolekülen die nötige Aktivierungsenergie hätten übertragen können. Experimentell findet man, daß Stöße zwischen Aldehydmolekülen und Wasserstoff oder Stickstoff zwar Zersetzung bewirken können, jedoch nur ungefähr ein Zehntel so wirksam sind, wie Stöße zwischen zwei Aldehydmolekülen. Hier haben wir eine analoge Wirkung gleichförmiger Moleküle aufeinander.

Eine eingehende Diskussion solcher Fragen mit Zuhilfenahme der neueren Quantentheorien scheint sehr wünschenswert zu sein und wäre zweifellos lohnend.

Die allgemeine Frage der spezifischen Energieübertragung ist für den Chemiker von größtem Interesse. Wenn ähnliche Moleküle diese eigentümliche „Mitleidenschaft“ zu haben scheinen, so gibt es auch auffallende Beispiele spezifischer physikalischer Wechselwirkungen unähnlicher Moleküle.

In der wohlbekannten Chlorknallgasvereinigung werden Chlormoleküle durch Lichtabsorption angeregt, wobei sie reaktionsfähig werden. Sauerstoff hat einen ganz spezifischen hemmenden Einfluß auf diese Reaktion, muß also die Chlormoleküle irgendwie desaktivieren.

Bei den (obenerwähnten) quasi-monomolekularen Reaktionen gibt es ein besonders interessantes Beispiel. Wie ich schon gesagt habe, fällt die Konstante dieser Reaktionen bei kleineren Drucken ab. Das Fallen fängt an, wo die Stoßzahl zum Aufrechterhalten

des statistischen Gleichgewichts ungenügend wird. Bei Anwesenheit von Wasserstoff nimmt die Konstante ihren normalen Wert wieder an. Der H_2 kann kaum eine eigentliche chemische Wirkung haben, da er in keinem Falle die Konstante über ihren normalen Wert hin zu vergrößern vermag. Seine Wirkung muß also eine bloße Energieübertragungswirkung sein. Andere Gase besitzen diese Fähigkeit in einem viel geringeren Maße, wenn überhaupt. Wasserstoff besitzt also eine spezifische aktivierende Wirkung (er muß natürlich auch eine entsprechende desaktivierende Wirkung ausüben, sonst überschreiten wir das Prinzip der mikroskopischen Umkehrbarkeit. Bei der Chlorreaktion ist es anders, denn da haben wir eine fortdauernde Umwandlung der Lichtenergie — also kein thermodynamisches Gleichgewicht).

Nunmehr muß ich an die wichtige Frage der sogenannten Kettenreaktionen heranschreiten und etwas darüber sagen.

Die Annahme der Existenz von Kettenreaktionen hat sich in zwei Hinsichten als wertvoll erwiesen. Es gibt photochemische Reaktionen, wobei sehr viele Moleküle pro Lichtquant reagieren. Diese Abweichung vom Einsteinschen Gesetz kann man kaum anders erklären, als durch die Annahme, daß die in der primären Lichtreaktion gebildeten Moleküle ihre Aktivierungsenergie an Moleküle des Anfangsstoffes übertragen, und diese unmittelbar aktivieren, wobei eine Kette aufgestellt wird.

Auch vermag dieselbe Annahme der Schwierigkeit abzuhelpfen, bei den Fällen, wo die beobachtete Geschwindigkeit von gewöhnlichen thermischen Reaktionen die mögliche Aktivierungsgeschwindigkeit zu übersteigen scheint, wie ich schon bei Stickstoffperoxyd erwähnte. Durch unmittelbare Übertragung der ursprünglichen Aktivierungsenergie zusammen mit der in der Reaktion entwickelten Wärme, werden neue Moleküle aktiviert, die sonst überhaupt nicht hätten aktiviert werden können. Also kann man die maximal berechnete Reaktionsgeschwindigkeit mit einem beliebig großen Faktor multiplizieren.

Gewisse photochemische Reaktionen und eben diejenigen, die mit einer abnorm hohen Quantenausbeute verknüpft sind, erweisen sich spezifischen hemmenden Einflüssen verschiedener Stoffe gegenüber als sehr empfindlich. Wahrscheinlich sind diese hemmenden Stoffe dadurch wirksam, daß sie die Reaktionsketten

unterbrechen. Neulich hat Bäckström gefunden, daß gewisse Reaktionen, die photochemisch mit großen Quantenausbeuten verlaufen und hemmenden Einflüssen unterliegen, gegenüber denselben hemmenden Stoffen empfindlich sind, wenn sie rein thermisch verlaufen. Dies kann wohl als Beweis dafür gelten, daß auch bei chemischen Reaktionen der Kettenmechanismus überhaupt möglich ist.

Eine derartige Kettenhypothese haben bekanntlich Christiansen und Kramers als Lösung des N_2O_5 -Problems vorgeschlagen. Man wäre vielleicht geneigt einzuwenden, diese Hypothese scheitere daran, daß Fremdgase die Zersetzung nicht hemmen. Man könnte glauben, daß die Fremdgasmoleküle den aktiven, die Kette fortpflanzenden Molekülen, ihre Energie entnehmen würden. Christiansen und Kramers mußten die Sonderannahme machen, daß die aktivierten Moleküle ihre Energie nur geeigneten Molekülararten überreichen. Man kann natürlich Einwände dagegen machen, auf die ich nicht näher einzugehen brauche; denn ich habe mich vorläufig überzeugt, daß diese Einwände, wenn auch nicht hinfällig, zum mindesten weniger wichtig sind, als man zuerst glaubte. ... Versuche, die neulich in Oxford ausgeführt worden sind, scheinen mir einen Beweis — oder zum mindesten eine Andeutung — gebracht zu haben, daß Stöße zwischen aktivierten Molekülen und Molekülen von Fremdgasen meistens elastisch sind — oder wenigstens, daß eine ziemlich große Wahrscheinlichkeit besteht, daß bei der Fortpflanzung von Reaktionsketten die aktivierten Moleküle eine größere Anzahl der Stöße überleben können, ohne ihre Aktivierungsenergie einzubüßen, bis sie diese Energie endlich geeigneten Molekülen übertragen. Ich darf vielleicht kurz darüber berichten, da sie in einem geringen Maße zu der allgemeinen Frage beitragen. Die Versuche hatten den Zweck, die Gasreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu studieren. Die langsame Knallgasvereinigung wird durch die katalytische Wirkung der Gefäßwände stark beeinflusst. Diese katalytischen Einflüsse wurden eingehend von Bodenstein studiert. Mit einer modifizierten Methode wollten wir unsere Versuche bei Temperaturen wenig unterhalb der Explosionstemperatur ausführen, zum Isolieren einer eventuellen homogenen Gasreaktion. Bei 500° spielte sich die Reaktion bloß an den Gefäßwänden ab. Zwischen 540° und

590° fand eine Reaktion statt, die offenbar ganz anderer Art als die Wandreaktion war, und die durch sehr starke Druckempfindlichkeit und hohen Temperaturkoeffizienten gekennzeichnet war. Diese Reaktion verlief, ohne jeden Zweifel, im Gasraum. Das Merkwürdigste daran war dies: die neue Reaktion, im Gegensatz zu der Oberflächenreaktion, wurde durch Vergrößerung der Oberfläche der Gefäßwände nicht beschleunigt, sondern vielmehr sehr stark gehemmt. Diese Tatsache ist kaum anders zu deuten, als durch die Annahme, daß im Gasraum die freigemachte Energie durch Ketten überreicht wird. Wenn die aktivierten Moleküle an die Wand gelangen, so werden sie dort durch eine unabhängige Reaktion zerstört oder deaktiviert. Die Vergrößerung der Oberfläche bewirkt also eine Verkürzung der Ketten, das heißt Hemmung der Reaktion. (Vorläufig halte ich es für wahrscheinlich, daß die Reaktionskette durch Überlieferung der Energie der eben gebildeten Wasserstoffmoleküle an Sauerstoffmoleküle fortgepflanzt wird. Dies glaube ich aus Gründen, auf die ich hier aus Zeitmangel nicht eingehen kann.) Also ist es wahrscheinlich, daß Ketten irgendwelcher Art bei diesen Reaktionen eine Rolle spielen.

Nunmehr entsteht die Frage: Wenn es diese Ketten überhaupt gibt, welchen Einfluß werden Fremdgase auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben?

Entweder werden die Fremdgase die Reaktion stark hemmen, und zwar dann, wenn die Stöße mit den aktivierten Molekülen unelastisch sind; oder aber, wenn die Stöße elastisch sind, so werden die Fremdgase den Weg verlängern, den die Kette zurückzulegen hat, ehe sie an die Wand gelangt. In diesem Falle ist eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten. Ich muß gestehen, daß ich das Ergebnis des Versuchs gar nicht voraussagen wollte. In der Tat rufen die Fremdgase eine sehr ausgeprägte Beschleunigung hervor, und zwar ist die Wirkung verschiedener Gase verschieden. Die Reihenfolge ist He, N₂, A, H₂O im Verhältnis 1:3:4:5. Überschüssiges H₂ und O₂ üben analoge Wirkungen aus (was die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes sehr erschwert). Die Reihenfolge der beschleunigenden Wirkungen ist ungefähr dieselbe wie die der reziproken Diffusionskoeffizienten und entspricht also der relativen Verlängerung der Ketten.

Ich kann kaum eine andere Deutung dieser Ergebnisse finden,

als daß Moleküle, die im Falle der H_2/O_2 Vereinigung aktiviert sind, nicht desaktiviert werden, wenn sie Stöße mit Fremdgasen erleiden.

Zum Schlusse möchte ich einige Fragen erwähnen, deren Lösung wichtig für die Chemie wäre. Die englischen Physiker, meinen, alle Chemiker seien Toren: vielleicht glauben es auch die deutschen Physiker! Wie dem auch sein mag, so will ich einmal das Sprichwort illustrieren, wonach ein Tor mehr Fragen binnen einer Stunde (ja ich brauche sogar nur zwei Minuten dazu) stellen kann, als ein Weiser während eines Jahrhunderts beantworten kann. Also erstens, wäre sehr wichtig eine vollständige Ausarbeitung des Moleküldurchmesserproblems auf Grund der neueren Quantentheorie insbesondere die Feststellung von Regeln, die irgendeine Andeutung geben würden, wann und wie der „gewöhnliche“ Molekülradius zu modifizieren sei.

Zweitens würde eine vollständige Dynamik der chemischen „Bindungselektronen“ einem dringenden Bedürfnis der Chemiker abhelfen. Z. B. hat man es bei chemischen Zersetzungsreaktionen, die thermisch verlaufen, wohl mit Kernschwingungen zu tun, bei photochemischen Reaktionen dagegen mit Aktivierung eines Elektrons. Was sind die inneren Beziehungen zwischen diesen zwei Vorgängen. Wie „aktiviert“ man eine chemische Bindung?

Drittens, steht in engem Zusammenhang mit der ersten Frage eine Frage, die es mit „Spurenkatalyse“ zu tun hat. Wenn man mit Baker glaubt, daß die erste Spur Wasser das Gleichgewicht zwischen einfachen und polymerisierten Molekülen einer Flüssigkeit wirklich und wahrhaftig verschiebt, so kann diese Verschiebung nur dadurch zustande kommen, daß der Zusatz einer ganz minimalen Zahl Fremdmoleküle eine viel stärkere Entropieänderung hervorruft als man es überhaupt für möglich gehalten hätte. Die ersten Moleküle einer Fremdschubstanz müßten einen Einfluß durch das ganze System verbreiten. Ich muß gestehen, daß ich etwas skeptisch bin: vielleicht ist die ganze Erscheinung falsch gedeutet worden. Jedoch würde es nützlich sein, zu wissen — etwa unter Zugrundelegung der Schrödingerschen Ladungswolke¹⁾ — ob eine solche Erscheinung überhaupt möglich ist.

1) Vgl. zum besseren Verständnis den Vortrag von Herrn London s. 59 ff. Der Versuch einer quantenmechanischen Deutung der Aktivierung ist S. 73 unternommen worden.

Quantentheorie und chemische Bindung.

Von
F. London, Berlin.

Mit 6 Figuren im Text.

§ 1. Einleitung.

Die geheimnisvolle Ordnung klarer Gesetzmäßigkeit, welche dem ungeheuren Tatsachenwissen der Chemie zugrunde liegt und welche in der Sprache der chemischen Formeln ihren symbolischen Ausdruck fand, stellt der heutigen Atomtheorie eines ihrer eindringlichsten und reizvollsten Probleme. War zunächst die Aufmerksamkeit der Atomforschung vorzugsweise auf die Struktur der einzelnen Atome des periodischen Systems gerichtet, so sehen wir uns gegenwärtig vor die Aufgabe gestellt, unsere Kenntnis vom Aufbau der Atome und von den ihn beherrschenden dynamischen Gesetzen nunmehr an dem Problem der gegenseitigen Kraftwirkungen der Atome untereinander zu erproben, ob sie umfassend genug ist, den Sinn der auf halbempirischem Wege gefundenen Regeln der Chemiker zu enträtseln und diese somit auf eine tiefere theoretische Grundlage zu stellen, ihre Grenzen zu fixieren und möglichst auch eine quantitative Behandlung derselben anzubahnen.

Das charakteristische Wechselspiel der sog. chemischen Kräfte, welches so gänzlich abweicht von den uns sonst geläufigen Kräften, ihr Erwachen nach vorangegangener „Aktivierung“, ihr plötzliches Erlöschen nach dem „Absättigen“ der vorhandenen „Valenzen“, wie es der Chemiker beschreibt, ohne es damit zu erklären, all das läßt es zunächst sehr fraglich erscheinen, ob die bisher in der Atomforschung berücksichtigten Prinzipie der Naturbeschreibung überhaupt ausreichen, ob nicht vielmehr in den chemischen Wirkungen gerade neue Naturkräfte zutage treten, die aus den uns geläufigen Voraussetzungen durch keine mathematischen Künste herausgeholt werden können.

Wir werden sehen, daß der formale (valenz-chemische) Inhalt des von der Chemie gelieferten Regelsystems in der Hauptsache auf zwei neuen Prinzipien beruht, welche zu der Quantenmechanik hinzutreten und welche schon bei der qualitativen Erklärung der Struktur der einzelnen Atome des periodischen Systems in den letzten Jahren eine hervorragende Rolle gespielt haben: das Pauli-Prinzip und die Tatsache des sog. Elektronendralls. Daß aber diese formalen Kategorien von Möglichkeiten auch tatsächlich erfüllt werden durch charakteristische Wirkungsweisen vom richtigen energetischen Betrag, das knüpft sich an ein neues Phänomen, welches der Quantenmechanik eigentümlich ist und für welches es in der klassischen Theorie nichts Entsprechendes gibt.

§ 2. Das Problem der chemischen Wechselwirkung in der Bohrschen Theorie.

Für einen Teil der chemischen Verbindungen, die sog. heteropolaren Bindungen, war bereits im Zusammenhang mit dem Bohrschen Atommodell ein gewisses Verständnis durch die Theorie von Kossel und Lewis¹⁾ gewonnen worden, in welcher elektrostatische Kräfte als für die Bindung ausschlaggebend erkannt wurden. Aber die Versuche²⁾, nun genauer im einzelnen die Wechselwirkung von Atomen unter Zugrundelegung der Bohrschen Theorie zu studieren, litten an der Schwierigkeit, daß dieses Problem im Sinne der „klassischen“ Quantentheorie kein bestimmtes war.

Durch Angabe der Bohrschen Bahnen der beiden miteinander reagierenden Atome bzw. Ionen ist noch in keiner Weise festgelegt, in welchen Phasenbeziehungen die Elektronen verschiedener Atome in ihren Bahnen zueinander stehen. Je nach der zufälligen Phaseeinstellung wäre aber insbesondere bei neutralen Atomen Anziehung oder Abstoßung in kontinuierlichem Übergang zu entnehmen und auch bei Ionen resultierte eine außerordentliche Unbestimmtheit des gegenseitigen Verhaltens, welche unvergleichbar ist mit den klaren Verhältnissen, welche die Chemie

1) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916; G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.

2) Insbesondere M. Born und A. Landé, Berl. Ber. 1918, 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. **20**, 210, 1918.

bei den Reaktionsweisen der Atome vorgefunden hat. Man hatte schon damals den Glauben gehabt und auch den Versuch gemacht, durch eine Erweiterung der Bohrschen Theorie zum Ziele zu kommen¹⁾. Aber diese Versuche führten nicht zu einem befriedigenden Erfolg.

Ich möchte auch daran erinnern, daß die Theorie von Kossel in ihrem Hauptpunkte mehr ein Problem statuierte als eine Antwort zu geben vermochte, indem in ihr eine gewisse „Vorliebe“ der Atome für die Bildung sog. abgeschlossener Elektronenschalen postuliert wurde, welche Vorliebe mit den Mitteln der Bohrschen Theorie nicht befriedigend erklärt werden konnte. Immerhin war unter Zugrundelegung dieses Postulates wenigstens für die heteropolaren Verbindungen erkannt, welcher Art Kräfte sie zusammenhalten, und dadurch bereits ein weitgehender Überblick über die Verhältnisse bei der Ionenbindung eröffnet. Aber für die große Zahl der sog. homöopolaren Verbindungen war diese Erklärungsweise nicht anwendbar.

Die Versuche, die Kräfte zwischen neutralen Atomen elektrostatisch zu deuten, litten daran, daß „neutrale“ Atome (im Gegensatz zu Ionen) eben neutral sind, daß sie keine festen Kraftzentren, wie die Chemie es fordert, darstellen, und erst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Atome sich gegenseitig polarisieren und statistisch Bevorzugungen bestimmter Phasenbeziehungen im Sinne eines „Richt“effektes eintreten, konnte von schwachen Kräften der neutralen Atome aufeinander geredet werden, welche man mit den van der Waalsschen Kräften in Zusammenhang zu bringen suchte. Aber dieses Kräftespiel hatte keine Ähnlichkeit mit dem, welches der Chemie bereits auf empirischem Wege bekannt war. Es fehlte hier offenbar noch die Kenntnis der zugrunde liegenden Erscheinung.

§ 3. Einiges über den Inhalt quantenmechanischer Aussagen²⁾.

Es ist wohl einer der bemerkenswertesten und folgeschwersten Züge der Quantenmechanik, daß ihre Aussagen prinzipiell in-

1) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **14**, 44, 1923.
L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **19**, 69, 1923.

2) Ich habe in diesem und dem folgenden Paragraphen mit Absicht eine nur sehr unvollständige und heuristische Übersicht über die gegen-

haltsärmer sind als die der klassischen Mechanik und daß ihre Gesetze notwendige Verknüpfungen zwischen derartig inhaltsärmeren Aussagen darstellen. Infolgedessen sind Probleme, welche innerhalb der klassischen Mechanik noch ungenügend determiniert waren, unter den Gesichtspunkten der neuen Mechanik überhaupt erst zu bestimmten Problemen geworden.

In der Quantenmechanik ist der Begriff der Phase bei vorgegebenem¹⁾ Zustande völlig verwischt, sie abstrahiert von jeder speziellen Phasenwahl, indem sie gleichsam sämtliche Möglichkeiten der Phasen simultan ins Auge faßt und nur in ihrer Häufigkeit statistisch beschreibt durch Angabe eines Kontinuums, der sog. Schrödingerschen Ladungswolke. Man kann sich ein rohes Bild von der Verteilung dieser Wolke machen, wenn man sich sämtliche Bahnkurven, welche nach der klassischen Theorie durch Variieren der Phasen bei Festhalten der Quantenzahlen entstehen, auf einmal realisiert denkt. Der Unterschied ist nur der, daß man die Beschaffenheit und die Dynamik der Wolke nicht durch Verschmieren der klassischen Bewegungen, sondern unmittelbar — wie bei jeder Dynamik eines Kontinuums — durch eine partielle Differentialgleichung, die Schrödingersche Wellengleichung, beschreibt. Dementsprechend wird das „Knäuel“ der klassischen Bahnkurven zu einer gleichmäßiger verteilten Wolke, deren Hauptbestandteil zwar in der Gegend der klassischen Bewegung lokalisiert ist, die aber im übrigen ohne scharfe Grenzen sich bis ins Unendliche allmählich verlierend erstreckt. Für ein Wasserstoffatom im Grundzustande klingt beispielsweise die Dichte dieser Wolke ab wie $e^{-\frac{2|x|}{a_0}}$ (a_0 = Radius der Bohrschen Bahn).

Das Entscheidende ist nun, daß ein stationärer Atomzustand durch Angabe allein der Quantenzahlen bereits definitiv zur Beantwortung aller Fragen im Sinne der Quantenmechanik festgelegt ist und daß für die Angabe einer weiteren Reihe von Integrationskonstanten, wie der Phasen der klassischen Theorie,

wärtig wohl aussichtsreichste Auffassung vom Inhalt quantenmechanischer Aussagen gegeben. Genaueres findet man in den Arbeiten von P. A. M. Dirac Proc. Roy. Soc. 113, 621, 1927; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 43, 172, 1927; H. Weyl, Zeitschr. f. Phys. 46, 1, 1927.

1) Das heißt, durch seine Quantenzahlen vorgegeben.

kein Platz vorgesehen ist. Und dementsprechend wäre auch die Bestimmung der Wechselwirkung von zwei stationären quantenmechanischen Systemen ein vollkommen determiniertes Problem, wenn nicht infolge der absoluten Gleichheit der Elektronen in der Quantenmechanik eine neue Erscheinung auftreten würde, durch welche die Reaktionsweisen der Atome wiederum vieldeutig werden, welche Vieldeutigkeit nun aber nachträglich durch die hinzukommenden Aussagen des Pauli-Prinzips in einer sehr charakteristischen Weise wieder eingeschränkt wird. Wir wollen diese Verhältnisse an dem Beispiele der Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome, von welchem diese Betrachtungsweise ausgegangen war, etwas näher schildern.

§ 4. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome¹⁾.

Es seien also gegeben zwei Wasserstoffatome im Grundzustande, jedes beschrieben durch seine Schrödingersche Schwingungsfunktion ψ bzw. φ . Es ist für das erste Atom, dessen Kern im Koordinatenanfangspunkt angenommen wurde, und dessen Elektronenort durch $\mathbf{r}_1$ beschrieben sei:

$$\psi(\mathbf{r}_1) = e^{-\frac{|\mathbf{r}_1|}{a_0}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} E_0 t} \quad (1a)$$

(E_0 = Energie des Wasserstoffgrundzustandes.)

Für das zweite Atom, dessen Kernlage durch den Vektor $\mathbf{R}$ und dessen Elektron durch $\mathbf{r}_2$ beschrieben sei, lautet die Schwingungsfunktion:

$$\varphi(\mathbf{r}_2) = e^{-\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|}{a_0}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} E_0 t} \quad (1b)$$

Die Raumfunktionen $|\psi|^2$ bzw. $|\varphi|^2$ geben an jeder Stelle des Raumes die Dichte der oben genannten Ladungswolken an; sie beschreiben die räumliche Verteilung der Amplitudenquadrate eines stationären Schwingungsvorganges von der Frequenz $\frac{E_0}{\hbar}$, welcher nach den Vorstellungen von de Broglie und Schrödinger jedem der Atome zuzuordnen ist. Die Frequenz dieses Vor-

1) W. Heitler und F. London, Zeitschr. f. Phys. 44, 455, 1927. Eine Ergänzung jener Rechnungen gab Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. 45, 484, 1927.

ganges steht in der angegebenen Beziehung zu der Energie des betreffenden stationären Zustandes.

Wenn ich jetzt diese beiden Atome zu einem System zusammendenke, zunächst aber noch ohne Berücksichtigung einer dynamischen Koppelung¹⁾, so lehrt die Theorie der partiellen linearen Differentialgleichungen, daß man als Gesamtschwingung des ganzen Systems das Produkt dieser beiden Einzelschwingungen (1a, 1b) anzusehen hat, wobei sich die Frequenzen (und somit die Energien) additiv zusammensetzen.

Entsprechend nun den beiden Möglichkeiten, die Elektronen 1 und 2 auf die beiden Kerne zu verteilen, gibt es zwei solche Schwingungen, welche beide wegen der völligen Gleichheit der Elektronen von der gleichen Frequenz $\frac{1}{h}(E_0 + E_0)$ und gleicher Energie ($2E_0$) sind, nämlich:

$$\psi(r_1) \cdot \varphi(r_2)$$

$$\psi(r_2) \cdot \varphi(r_1)$$

Berücksichtigt man jetzt die Koppelung der beiden Systeme, so tritt eine „Resonanzverstimmung“ dieser beiden ursprünglich gleichfrequenten Schwingungen ein; dieselben sind nicht mehr stationär, sondern wenn eine von ihnen anfangs allein angeregt ist, geht sie allmählich in die andere über; es bilden sich Resonanzschwebungen (ähnlich wie bei gekoppelten Systemen der gewöhnlichen Mechanik), welche sich als Superposition von zwei stationären Hauptschwingungen etwas verschiedener Frequenz darstellen lassen.

Die Rechnung ergibt für diese Hauptschwingungen einerseits eine in den Elektronen symmetrische, andererseits eine antisymmetrische²⁾ Gesamtschwingung, deren Frequenzen (und somit auch Energien) sich infolge der Resonanzverstimmung sehr charakteristisch unterscheiden:

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) + \psi(r_2) \varphi(r_1)\} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_s t} \quad (2a)$$

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) - \psi(r_2) \varphi(r_1)\} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_a t} \quad (2b)$$

1) d. h. unendlichferne Atome.

2) Antisymmetrisch heißt eine Funktion, die bei Vertauschung ihrer Variablen das Vorzeichen wechselt.

$\frac{1}{h}E_s$ und $\frac{1}{h}E_a$ geben die Verstimmung der Frequenzen an. Sie ist naturgemäß wesentlich von der Stärke der Koppelung der beiden Atome d. h. vom Kernabstand $R = |\Re|$ abhängig; für $R \rightarrow \infty$ wird E_s und E_a verschwinden. Die Superposition dieser beiden Hauptschwingungen (2a und 2b) liefert die ursprünglichen nichtstationären Schwingungen im Wechsel von der Frequenz $\frac{E_a - E_s}{h}$ ineinander übergehend.

Es ist nun im Sinne der sog. statistischen Deutung quantenmechanischer Aussagen, daß eine solche „sowohl-als auch“-Aussage, wie die über das gleichzeitige Vorhandensein der beiden superponierten Hauptschwingungen von verschiedener Frequenz, als ein statistisches „Entweder-oder“ umzudeuten ist. Das „Sowohl-als auch“ bezieht sich gleichsam auf eine virtuelle Gesamtheit gleicher Systeme, die statistische Alternative „entweder-oder“ dagegen auf den vorliegenden Einzelfall¹⁾.

In diesem Sinne hat daher jede der beiden Hauptschwingungen selbständige Bedeutung. Jede beschreibt für sich einzeln genommen einen stationären Zustand des aus den beiden Atomen zusammen gebildeten Gesamtsystems, dessen Eintreten nur statistisch geregelt ist.

Das Resultat der Rechnungen, welche bisher nur bis zur ersten Näherung durchgeführt wurden und die daher nur approximative Genauigkeit beanspruchen, ist in Fig. 1 aufgetragen.

Die Energien E_s und E_a der beiden Hauptschwingungen sind als Funktion des Kernabstandes R dargestellt. Man sieht, daß die zur symmetrischen Grundschiwingung gehörende Energie ein ausgeprägtes Minimum besitzt, und zwar ist dieses hinsichtlich Größe (3,2 Volt) und Lage ($R = 0,80 \text{ \AA}$) in sehr befriedigender Übereinstimmung mit der bei H_2 gemessenen Dissoziationsenergie (4,3 Volt) und dem Kernabstand ($R = 0,76 \text{ \AA}$) der Molekel. Die Schwingung, welche antisymmetrisch in den Elektronen ist, liefert beständig Abstoßung.

1) Genau entsprechend besagt die „Ladungswolke“ nicht, daß das Elektron sich zugleich an verschiedenen Orten, sondern, daß es an dem einen oder dem andern Orte mit der jeweils durch die Dichte der Wolke angegebenen Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist.

Wir erhalten also das außerordentlich merkwürdige Resultat, zwei Wasserstoffatome können im Grundzustande auf zweierlei Weise miteinander reagieren, von welchen wir nur die Eine als das Eingehen der chemischen Bindung H_2 ansehen möchten.

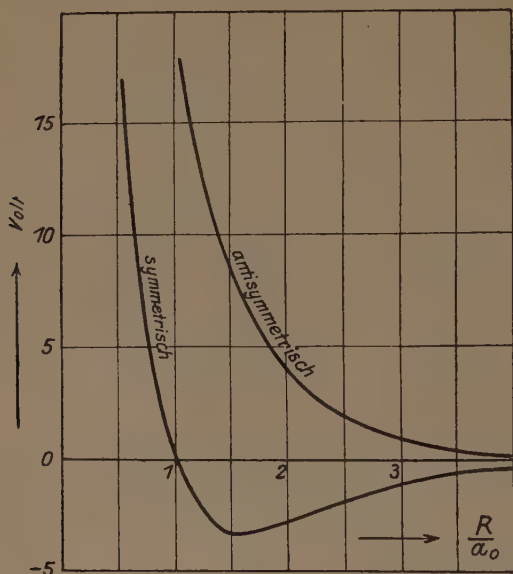


Fig. 1.
Wechselwirkung zweier neutraler H -Atome.

§ 5. Pauli-Prinzip und Elektronendrall.

Dieses Resultat scheint zunächst im Widerspruch mit unserer Behauptung im § 3 zu stehen, es seien bei Vorgabe der Zustände der Atome durch ihre Quantenzahlen alle Fragen eindeutig durch die Quantenmechanik beantwortet. Der Sinn jener Behauptung bedarf in der Tat noch einer genaueren Erklärung: In der gegenwärtigen Formulierung der Quantenmechanik gelangt man allerdings zunächst zu der uns hier begegneten Vieldeutigkeit. Diese Vieldeutigkeit beruhte, wie wir sahen, auf der absoluten Gleichheit der Elektronen, wodurch noch ein anderer Zustand mit ins Spiel gezogen wurde, der sich von dem ursprünglichen nur in der Verteilung der Elektronen 1 und 2 auf die beiden Kerne unterschied. Wären mehr als 2 Elektronen vor-

handen, so würde die Vieldeutigkeit, wie wir später sehen werden, noch komplizierter sein.

Das sog. Pauli-Prinzip¹⁾ hat die Bedeutung, daß es nachträglich diese Vieldeutigkeit wieder rückgängig macht, indem es die Realisierung aller Zustände ausschließt, in denen die Schrödingersche Schwingungsfunktion von mehreren völlig gleichartigen Partikeln in der gleichen Weise abhängig, d. h. in ihren Koordinaten symmetrisch ist. Dadurch reduziert sich, wie man allgemein zeigen kann, die Gesamtheit aller Schwingungsmöglichkeiten auf nur eine einzige, diejenige nämlich, welche in allen gleichen Partikeln antisymmetrisch ist. — Dies nachträgliche Verbießen von ursprünglich zuviel gelieferten Möglichkeiten ist zweifellos ein Mangel der gegenwärtigen Fassung der Quantenmechanik. Ich will nicht verschweigen, daß bereits eine Formulierung der Theorie existiert²⁾, in welcher dieser prinzipielle Schönheitsfehler nicht besteht. Aber es schien mir nicht angemessen, mich hier bereits dieser sehr abstrakten und offenbar noch durchaus provisorischen Darstellung zu bedienen. Jedenfalls ist das Pauli-Prinzip eine Aussage, deren Richtigkeit durch die gesamte Erfahrung über die Atomstrukturen im periodischen System gestützt wird, und die durch ihren qualitativen Charakter eine der bestfundiertesten der ganzen Atomphysik darstellt.

Erst mit Berücksichtigung des Pauli-Prinzips ist die Behauptung im § 3 über die Eindeutigkeit der quantenmechanischen Determinationen zutreffend.

Wäre hiermit die quantenmechanische Beschreibung schon vollständig, so würde das Pauli-Prinzip in dem bei uns vorliegenden Fall zweier Wasserstoffatome nur die antisymmetrische Schwingung zulassen, das ist aber gerade diejenige, welche Abstoßung liefert, und es gäbe keine Bindung zu einer H_2 -Molekel. Die Möglichkeit der homöopolaren Chemie beruht, wie wir zeigen wollen, ganz wesentlich auf der Tatsache, daß die Elektronen sich noch in einer Eigenschaft voneinander unterscheiden können, die wir bisher völlig ignoriert haben, nämlich in der Orientierung der Rotationsachsen ihrer Eigen-

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **31**, 765, 1925.

2) P. Jordan und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 681, 1928.

rotationsbewegung¹⁾. Es gibt gleichsam zwei verschiedene Sorten von Elektronen, je nach der Richtung ihrer Drallvektoren (parallel oder antiparallel zu einer magnetischen Vorzugsrichtung), und da das Pauli-Prinzip nur eine Aussage über absolut gleiche Partikel enthält, spricht es für den Fall, daß die Drallvektoren entgegengesetzt gerichtet sind, gar keine Einschränkung aus.

Infolgedessen ist bei unseren beiden Wasserstoffatomen auch die symmetrische Eigenschwingung, welche zu homöopolarer Bindung führt, zulässig, es ist nur erforderlich, den Drall der beiden Elektronen antiparallel vorauszusetzen. Es existieren somit nebeneinander beide Reaktionsmöglichkeiten, welche in Fig. 1 dargestellt sind — je nach der relativen Einstellung des Elektronendralls. Ist die relative Orientierung der Drallvektoren vorgegeben, so ist die Art des Reagierens der Atome eindeutig vorbestimmt.

Bei mehr als zwei Partikeln führt das Pauli-Prinzip zu charakteristischen Einschränkungen: Denn da nach der Hypothese von Goudsmit und Uhlenbeck der Drall nur auf zwei verschiedene Werte beschränkt ist, können nicht mehr als zwei Elektronen verschiedenen Drall haben. Man kann daher dem Pauli-Prinzip folgende Fassung geben: Unter Absehung vom Drall kann die Schwingungsfunktion höchstens paarweise symmetrische Argumente enthalten; diejenigen Paare von Elektronen, von denen die Schwingungsfunktion symmetrisch abhängt, haben antiparallelen Drall.

Diese Fassung ist der ursprünglich angegebenen im wesentlichen gleichwertig. Es wäre wohl systematischer, von vornherein das Problem mit Berücksichtigung des Dralls zu behandeln; dann

1) Die Hypothese des „Elektronendralls“ und des mit diesem verknüpften anomalen Magnetismus wurde zuerst von S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, *Naturwiss.* **13**, 953, 1925; *Nature* **107**, 264, 1926 aufgestellt und daraufhin zunächst in halbklassischer Weise mit großem Erfolge auf die Beschreibung der Spektren der Atome angewandt. Die Verknüpfung dieser Hypothese mit den Ansätzen der Quantenmechanik geschah späterhin in den Arbeiten von W. Pauli, *Zeitschr. f. Phys.* **43**, 601, 1927; C. G. Darwin, *Proc. Roy. Soc.* **116**, 227, 1927; P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **117**, 610, 1928. Vgl. auch den Vortrag von Herrn P. A. M. Dirac, S. 85 ff.

hätte man von der einfachen ursprünglichen Fassung des Pauli-Prinzips Gebrauch zu machen. Es scheint uns aber angemessener, die hier vorliegenden Probleme nicht mit den durch den Drall involvierten Feinstrukturfragen zu belasten, da diese für die Energieverhältnisse bei der chemischen Wechselwirkung belanglos sind, und der Tatsache des Dralls durch die zuletzt formulierte Fassung des Pauli-Prinzips Rechnung zu tragen.

§ 6. Der Absättigungs- und Aktivierungsmechanismus der chemischen Valenzkräfte.

Nachdem sich so gezeigt hat, daß die Quantenmechanik den Bindungsprozeß von zwei Wasserstoffatomen wiederzugeben vermag, wird man Auskunft darüber zu bekommen wünschen, weshalb es keine H_3 -Molekel gibt. Wenn man sich erinnert, daß das Pauli-Prinzip verlangt, daß nicht mehr als zwei Elektronen in äquivalenter (symmetrischer) Weise in die Beschreibung eines Zustandes eingehen, so sieht man, daß beim Hinzutreten eines dritten Wasserstoffatoms ein Zustand, in welchem alle drei Elektronen äquivalent sind, auszuschließen ist. Nur wenn die Elektronen der ersten beiden H-Atome nicht bereits symmetrisch in den Schwingungsvorgang eingehen, nur also, wenn die ersten beiden Atome sich nicht bereits binden, sondern abstoßen, nur dann kann das dritte Atom angezogen werden.

Diese Überlegung enthüllt bereits in sehr sinnfälliger Weise, daß das Pauli-Prinzip befähigt sein dürfte, die Tatsache der Absättigung von „Valenzen“ zu erfassen, welche Tatsache in der Sprache der chemischen Symbole ihren so prägnanten Ausdruck gefunden hat. Es liegt nahe, anzunehmen, daß immer, wenn zwei Elektronen von verschiedenen Atomen sich zu einer symmetrischen Schrödinger-Schwingung vereinen, eine Bindung eingegangen wird; und diese Auffassung hat sich präzisieren (§ 7, 8) und weitgehend an der Erfahrung bestätigen lassen (§ 9).

Ehe wir uns der allgemeinen Fassung der aus Quantenmechanik, Pauli-Prinzip und Elektronendrall für beliebige Atome sich ergebenden Reaktionsmöglichkeiten und ihrer chemischen Deutung zuwenden, möchte ich an einigen

Diagrammen die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen vor Augen führen, wie sich der Absättigungsmechanismus der chemischen Valenzkräfte im Einzelnen vollzieht. Ich wähle dazu den eben schon kurz angedeuteten Fall von drei Wasserstoffatomen (A , B und C), und zwar denke ich mir zwei derselben

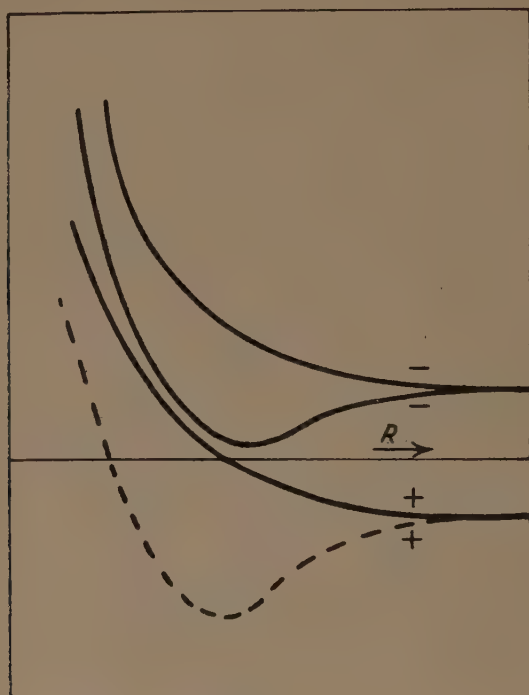


Fig. 2.

Wechselwirkung zweier Atome mit einem dritten. (Das Molekül ist nicht aktiviert.)

(A und B) festgehalten zunächst im Abstände der Gleichgewichtslage der Molekel. Die Energie werde als Funktion der Lage des dritten Atoms (C) aufgetragen. Wir beschreiben die Lage des Atoms C nur durch seinen Abstand R etwa vom Schwerpunkt von A und B in einer beliebigen Richtung. Obwohl die energetischen Verhältnisse sehr von der Richtung abhängen, ist das für den qualitativen Charakter der Kurven nicht wesentlich.

An den Kurven von Fig. 2 wird durch + kenntlich gemacht, daß die beiden festgehaltenen Atome A und B sich in Bindung befinden ($E_{\text{sym.}}$ in Fig. 1), durch —, daß sie sich abstoßen ($E_{\text{antisym.}}$ in Fig. 1). Der asymptotische Wert dieser Kurven für große Entfernung des dritten Atoms gibt unmittelbar die wechselseitige Energie der zwei ersten Atome an. Man sieht:

Stoßen sich A und B ab, so kann C in gleicher Weise abgestoßen werden (oberste Kurve; es ist dann die Schwingungsfunktion in allen Partikeln antisymmetrisch), oder aber auch angezogen werden (zweitoberste Kurve; der Schwingungsvorgang ist dann in zwei Partikeln symmetrisch). Für welches Atom, A oder B , sich das dritte Atom im letzteren Fall entscheidet, wird aus der Figur nicht deutlich; es wird von beiden angezogen und entscheidet sich nach Zufall.

Befinden sich dagegen die Atome A und B in molekularer Bindung, so wird C abgestoßen (drittoberste Kurve, der Schwingungsvorgang ist in zwei Partikeln symmetrisch). Die unterste, in Fig. 2 gestrichelte Kurve, nach welcher C von dem Molekül AB angezogen würde, ist diejenige, welche zu einer in allen drei Elektronen symmetrischen Schwingung gehört. Das Pauli-Prinzip schließt diesen Zustand aus, welcher energetisch die Voraussetzung zur Bildung einer H_3 -Molekel erfüllen würde, es setzt hiermit die Absättigung des einwertigen Wasserstoffs unmittelbar in Evidenz.

Physikalisch wichtig ist der Fall, daß A , B und C nicht gleichartige Atome sind. Man bekommt im wesentlichen dieselben Kurven wie in Fig. 2. Ist jedoch der Resonanzeffekt, der bei der Bindung des Moleküls AB wirksam ist, kleiner als der für die Bildung von BC benötigte, so ist der Zusammenhang der Potentialkurven ein anderer, und es besteht die Möglichkeit einer Substitution nach dem Schema



Ich zeichne die Reaktionsmöglichkeiten für diesen Fall an (Fig. 3), + und — haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 2. Die gestrichelte Kurve fällt wieder wegen Pauli-Prinzip aus.

Unser Interesse richtet sich hauptsächlich auf die drittoberste Kurve, welche die energetischen Verhältnisse der einzig möglichen

Reaktionsweise zwischen dem Molekül AB und dem Atom C beschreibt. Man erhält auf große Entfernung wie früher Abstoßung von C , aber bei Annäherung an A oder B erreicht man eine Schwelle, jenseits welcher dann Anziehung eintritt. Sobald man das Gebiet der Anziehung erreicht, lockert sich die Bindung der Atome A

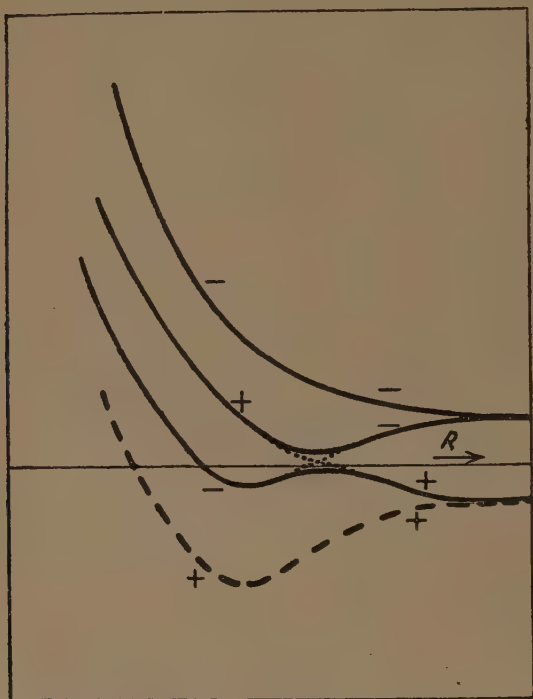


Fig. 3.

Wechselwirkung zweier Atome mit einem dritten. (Das Molekül ist aktiviert.)

und B , und dasjenige Atom, welches von C weiter entfernt ist, wird abgestoßen und fliegt heraus — falls es nicht, wie wir es zur Vereinfachung unserer Zeichnung dachten, durch äußeren Eingriff festgehalten wird.

Die Voraussetzung für das Eintreten des in Fig. 3 geschilderten Falles ist, wie gesagt:

Resonanzeffekt $AB < \text{Resonanzeffekt } BC$.

Dieser Fall liegt für die Reaktion in einer der beiden Richtungen immer vor, für den Verlauf in der umgekehrten Richtung kann er dadurch erzwungen werden, daß man die beiden Atome der Molekel etwas auseinanderzieht, wodurch die Resonanzwechselwirkung der Atome der Molekel beliebig herabgesetzt werden kann. Nun kann man allerdings die Atome eines Moleküls nicht unmittelbar auseinanderziehen, aber man kann durch Anregung der Kernschwingung den mittleren Kernabstand geeignet vergrößern und dadurch das Molekül befähigen, mit dem Atom zu reagieren.

Man hat hier offenbar einen jener Mechanismen vor sich, welche in der Reaktionskinetik eine so große Rolle spielen und dort als Aktivierung bezeichnet werden¹⁾. Um die Geschwindigkeit des Ablaufes von Gasreaktionen statistisch zu verstehen, war Arrhenius zu der Hypothese geführt worden, daß nur ein sehr kleiner aber mit der Temperatur sehr schnell wachsender Bruchteil der Gasmoleküle reaktionsfähig sei und daß dieser reagierende Bruchteil „aktivierter“ Moleküle sich durch größeren Energieinhalt vor den übrigen auszeichnen müsse.

Wir sehen hier — und man ist auf experimentellem Wege zu der gleichen Vermutung geführt worden —, daß dieser bisher durchaus rätselhafte Aktivierungsprozeß wesentlich in der Zuführung von Oszillationsenergie bestehen dürfte. Erst nachdem diese Voraussetzung erfüllt ist, kann bei geeigneten Zusammenstößen (hinreichende Translationsenergie, um die Schwelle zu überwinden) die Reaktion vor sich gehen.

Die Verhältnisse ließen sich noch wesentlich genauer verfolgen; aber das würde uns viel zu weit führen. Ich wollte hier, soweit es ohne nähere Begründung möglich ist, nur schildern, wie außerordentlich charakteristisch die Prozesse der „Absättigung“ und der „Aktivierung“ von der Quantenmechanik erfaßt werden²⁾.

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 226, 1888. Näheres über die hiermit zusammenhängenden Fragen des Aktivierungsproblems findet man in dem Buche von C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig 1928; s. auch den Vortrag von Herrn C. N. Hinshelwood S. 47.

2) Näheres hierüber erscheint demnächst an anderer Stelle.

§ 7. Die quantenmechanischen Reaktionsweisen zweier beliebiger Atome.

Man kann die Gesamtheit aller Reaktionsmöglichkeiten von zwei ganz beliebigen Atomen und die charakteristischen Symmetrieeigenschaften ihrer Schrödinger-Schwingung auf Grund von mathematischen Methoden, die ich hier nicht darstellen möchte, erschöpfend übersehen¹⁾ und die energetischen Verhältnisse in erster Näherung prinzipiell angeben (d. h. auf Quadraturen zurückführen)²⁾. Obwohl diese in der Hauptsache gruppentheoretischen Überlegungen die wesentliche Problematik und das methodisch Interessanteste dieses ganzen Fragenkreises enthalten und die chemische Valenzlehre in unmittelbarem Zusammenhang mit einer der tiefsten und schönsten Schöpfungen der Mathematik bringen, der Theorie der irreduziblen Darstellungen der Permutations-Gruppe³⁾, möchte ich mich doch hier darauf beschränken, die Ergebnisse nur mitzuteilen, ohne sie zu begründen.

Jedes einzelne der beiden Atome besteht gemäß Pauli-Prinzip aus einer Anzahl höchstens paarweise äquivalent gebundener Elektronen und einer Anzahl nicht äquivalenter Elektronen. Beim Zusammenbringen der beiden Atome entstehen nun — analog wie wir es bei H_2 gesehen haben — neue „Hauptschwingungen“, die weitere Symmetrien enthalten und deren Energien infolge von „Resonanzverstimmung“ erheblich voneinander verschieden sind. Nach dem Pauli-Prinzip sind jedoch wiederum alle diejenigen Hauptschwingungen auszuschließen, die von mehr als zwei Elektronen in äquivalenter Weise abhängen.

Die verschiedenen, auf diese Weise sich mathematisch ergebenden Reaktionsweisen der beiden Atome lassen sich durch die Symmetrieeigenschaften ihres Schwingungsvorganges folgendermaßen erschöpfend beschreiben: Neben einem Zustande, dessen Schwingungsfunktion genau so viele Symmetrien enthält,

1) F. London, Zeitschr. f. Phys. 46, 455, 1928.

2) F. London, Zeitschr. f. Phys. 50, 24, 1928. Für einen Spezialfall und unter gewissen Vernachlässigungen wurde dieses Problem schon vorher von W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. 47, 835, 1928, gelöst.

3) Siehe auch das soeben erschienene Buch von H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. S. Hirzel, Leipzig 1928.

wie die der einzelnen Atome zusammengenommen, sind noch alle diejenigen Schwingungszustände möglich und nur diese, welche symmetrisch sind in Paaren von Elektronen, die ursprünglich verschiedenen Atomen angehörten und die ursprünglich nicht bereits äquivalent gebunden waren. Mit der Aufzählung dieser Zustände ist die Gesamtheit aller Reaktionsmöglichkeiten vollzählig.

Ein Elektronenpaar, welches bereits äquivalent gebunden ist, kann gegenüber anderen Atomen niemals zu neuen Symmetrien Anlaß geben. Für Atome, welche nur aus derartigen Paaren äquivalenter Elektronen bestehen (z. B. Edelgase), existiert also mit jedem beliebigen anderen Atom nur eine einzige Reaktionsmöglichkeit, bei welcher die Anzahl symmetrischer Paare sich nicht vermehrt. Für He ist diese Wechselwirkungsweise näherungsweise berechnet worden¹⁾, und es hat sich ergeben, daß die Kräfte, welche zwei He -Atome im Grundzustande aufeinander ausüben, zu keiner molekularen Bindung führen, sondern höchstens als „Van der Waalssche Kräfte“ sich äußern. Da hierbei keine Absättigungsmechanismen regulierend eingreifen, können diese Kräfte bei äußerst niedrigen Temperaturen einzig zu einem chaotischen Ineinanderstürzen sämtlicher Atome in den zufällig vorliegenden Mengenverhältnissen — zu Verflüssigung also — Anlaß geben.

§ 8. Die chemische Deutung der quantenmechanischen Reaktionsweisen²⁾.

Dieser Umstand sowie die bei der H_2 -Bindung angetroffenen Verhältnisse legen den Gedanken nahe, die ungemein charakteristischen Symmetriemöglichkeiten, welche in den quantenmechanischen Reaktionsweisen zweier Atome walten, in Zusammenhang zu bringen mit den empirisch gefundenen Möglichkeiten chemischer Bindung, welche durch den Valenzformalismus geregelt werden; und zwar drängt sich folgende Deutung auf:

Vermehrt sich beim Zusammenbringen von zwei ursprünglich getrennten Atomsystemen die Anzahl der symmetrisch verknüpften Paare von Elektronen um ein weiteres, so bedeutet dies die Betätigung und die Absättigung einer homöopolaren Valenz.

1) L. Pauling, Chemical Revue 5, 173, 1928 (Amer. chem. soc.).

2) F. London, Zeitschr. f. Phys. 46, 455, 1928.

Ein Elektron, welches zu einer derartigen symmetrischen Verknüpfung noch verfügbar ist, wird man daher einer „freien homöopolaren Valenz“ zuordnen, und als „Valenzelektron“ bezeichnen. Nur Elektronen, welche nicht bereits eine symmetrische Verknüpfung eingegangen sind, kommen als Valenzelektronen in Frage.

Die „Valenzzahl“ eines Atoms wird demgemäß angegeben durch die Anzahl derjenigen Elektronen, welche in den tiefen Zuständen des Atoms nicht paarweise äquivalent gebunden sind.

Eine freie Valenz, welche durch eine entsprechende freie Valenz eines anderen Atoms abgesättigt ist, scheidet, wie wir es § 6 ausführlich sahen, für weitere Bindungsprozesse aus; sie kann nur auf Kosten ihrer ursprünglichen Bindung eine neue Bindung eingehen.

Man kann im einzelnen genau nachweisen, was ich hier jedoch nicht tun möchte, daß die vorgeschlagene quantenmechanische Interpretation des Valenzbegriffes, ihrem chemischen Vorbilde in allen Einzelheiten formal äquivalent ist, d. h. daß sie wirklich demselben Formalismus von Verknüpfungsregeln genügt. Selbstverständlich macht sich eine solche Deutung nicht anheischig, über die energetischen Verhältnisse bei den verschiedenen Bindungsmöglichkeiten bereits in jeder Hinsicht verfügen zu wollen. Im Gegenteil: nachdem es hier zunächst auf eine präzise und einleuchtende Formel gebracht wurde, welche quantenmechanischen Gebilde hinter dem chemischen Begriff der homöopolaren Valenz stehen dürften und worauf dessen heuristische Anwendbarkeit in der Chemie beruht, wird man die Aufgabe einer Quantentheorie der Bindung nicht darin sehen, nun den ganzen Valenzformalismus zu rechtfertigen, vielmehr wird man von ihr erhoffen, daß sie die energetischen oder sonstigen dynamischen Ursachen aufzeigt, weshalb in vielen Fällen die Molekëlbildung gerade nicht Gebrauch von diesem Schema macht, und wo die Grenzen seiner Anwendbarkeit liegen.

Mir scheint es wichtig, noch zu zeigen, daß man durch unsere Definition wesentlich auf dieselben Valenzzahlen geführt wird, welche die Chemie bei den Atomen des periodischen Systems vorgefunden hat.

§ 9. Valenzzahlen und spektroskopische Multiplizität.

Diejenigen Elektronen, welche von jeglicher Valenzbetätigung ausscheiden, weil sie bereits paarweise äquivalent gebunden sind, müssen wegen des Pauli-Prinzips paarweise antiparallel orientierten Drall besitzen; sie tragen daher zum resultierenden Impulsmoment des Elektronendralls nicht bei.

Dagegen kann man für die übrigen Elektronen, die Valenzelektronen also, zeigen, daß sich ihre Drallvektoren sämtlich parallel¹⁾ einstellen, daß sie somit bei n Valenzelektronen einen resultierenden Drall von der Größe $n \cdot \frac{h}{4\pi}$ zusammensetzen. Die verschiedenen räumlichen Orientierungsmöglichkeiten dieses resultierenden Elektronendralls sind Anlaß zu einer Aufspaltung jedes Zustandes in eine Reihe von Zuständen, welche dicht beieinander liegen²⁾, und zwar ist die Anzahl dieser Zustände, die sog. „Multiplizität“ M gegeben durch

$$M = n + 1,$$

wobei n die Anzahl der gleichgerichteten Drallvektoren bedeutet. Die Multiplizität eines Zustandes ist in den meisten Fällen spektroskopisch genau bekannt; sie steht also in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anzahl der freien homöopolaren Valenzen eines Systems:

Die Wertigkeit ist um 1 kleiner als die Multiplizität des betreffenden Atom- bzw. Molekülzustandes und gleich dem resultierenden Elektronendral gemessen in Einheiten $\frac{h}{4\pi}$. Bei der Absättigung einer Valenz vermindert sich der Elektronendral des bindenden und des gebundenen Systems je um eine Einheit. Die homöopolaren Valenzen sind abgesättigt, wenn die Resultierende des Eigendrehimpulses der Elektronen des ganzen Systems Null ist und somit keine Feinstruktur vorliegt.

1) N. B. In einem sehr starken äußeren Magnetfelde kann diese Koppelung der Drallvektoren unter Umständen zerstört werden; dort ist die Charakteristik durch die spektroskopische Multiplizität nicht möglich.

2) Das ist bei Atomen die sog. magnetische Feinstruktur der Linienspektren, bei Molekülen die in den Untersuchungen von Mulliken und Birge gedeutete Feinstruktur der Bandenspektren.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich unmittelbar als Gegenstück zum spektroskopischen Wechselsatz (vom Wechsel der Grad- und Ungradzahligkeit der Multiplizitäten in den einzelnen Vertikalen des periodischen Systems) ein entsprechender Satz über die Ungradzahligkeit resp. Gradzahligkeit der Valenzzahlen:

Nimmt man vernünftigerweise an, daß die inneren abgeschlossenen Elektronenschalen bei chemischen Prozessen nicht geöffnet werden, so erhält man beispielsweise für die sieben Außenelektronen der Halogene folgende Symmetriemöglichkeiten: a) 3 symmetrische Paare und 1 Valenzelektron, b) 2 symmetrische Paare und 3 Valenzelektronen, c) 1 symmetrisches Paar und 5 Valenzelektronen, d) gar kein symmetrisches Paar und 7 Valenzelektronen.

Für die unter Sauerstoff stehenden Elemente findet man entsprechend 0-, 2-, 4-, 6-Wertigkeit, wobei aber die 0-Wertigkeit zurücktritt, weil der Grundzustand von Sauerstoff theoretisch und erfahrungsgemäß ein Triplett ist, welches auf 2-Wertigkeit dieses für chemische Prozesse maßgebendsten Zustandes hinweist; aus demselben Grunde ist bei den unter Stickstoff stehenden Elementen, die zunächst als 1-, 3-, 5-wertig zu erwarten sind, die 1-Wertigkeit durch den Grundzustand verdeckt, welcher erfahrungsgemäß und theoretisch dem Quartettsystem angehört und demnach dreiwertig ist. Die Kohlenstoffreihe ergibt sich 2- und 4-wertig.

Speziell für den 4-wertigen Kohlenstoff ergibt sich eine Anordnung, welche der des Neons entspricht, nur mit dem Unterschiede, daß die vier Zustände der Achterschale nicht doppelt sondern nur einfach besetzt sind. Die vorgeschlagene Konfiguration hat räumlich durchaus den Aufbau einer abgeschlossenen Edelgasschale, sie ist kugelsymmetrisch und verhält sich zur Ionenbildung und polaren Bindung höchst spröde; aber zu homöopolarer Betätigung stehen sämtliche Außenelektronen frei zur Verfügung. Die edelgasähnliche Natur der Kohlenstoffkonfiguration scheint sich auch in einer Neigung der Nachbaratome zu äußern, unter Ionisation diesen „Edelgaszustand“ anzustreben; vgl. $(\text{NH}_4)^+\text{Cl}^-$, BN u. a.

Der Geltungsbereich des Wechselsatzes der homöopolaren Valenzzahlen (und, wie es scheint, der ausgesprochen

homöopolaren Bindung überhaupt) erstreckt sich vorzugsweise auf diejenigen Elemente, welche dem Abschluß einer Achterschale vorangehen, in welchem somit nur Elektronen derselben Hauptquantenzahl bei der Valenzbetätigung beteiligt sind. Es sind dies in der Hauptsache diejenigen Kolonnen des periodischen Systems, die wir soeben durchdiskutierten. Man kann es verstehen, daß bei den dazwischen stehenden Elementen, in welchen sich der Einbau von inneren Schalen vollzieht, die Valenzzahlen sich nicht so klar ausprägen, da die Außenelektronen sich sowohl außen, wie auch in der Einbauschale befinden können und so sich mehr oder weniger bei der Valenzbetätigung bemerkbar machen werden.

Ich möchte mich mit diesen sehr summarischen Betrachtungen begnügen. Wenn man genauer in die Valenzverhältnisse der Atome eindringen will, ist naturgemäß ein gründlicherer Einblick in die einzelnen Atomstrukturen notwendig, als ich ihn hier zu geben beabsichtige. Der Zusammenhang zwischen Valenzzahl und spektroskopischer Multiplizität wird bei derartigen Untersuchungen offenbar von entscheidender Bedeutung sein.

§ 10. Die Grenze zwischen homöopolarer und Ionenbindung.

Die Bindungsweise, welche wir bisher vor Augen hatten und als quantenmechanische Resonanz zu deuten glauben und für welche ich die bisherige Bezeichnung „homöopolar“ übernehmen möchte, liegt zweifellos nicht in allen Fällen chemischer Bindung vor, und wir machen durchaus nicht den Anspruch, die früheren Vorstellungen über Bindung aus ihrem berechtigten Anwendungsbereich zu verdrängen. Es erhebt sich vielmehr die Aufgabe, eine Grenze gegenüber den andern Bindungsarten zu ziehen, wobei man vor allem an eine Abgrenzung gegen die im Kosselschen Sinne als „heteropolar“ zu bezeichnenden Ionenbindungen denken wird.

Die Quantenmechanik bietet durchaus Platz für die von Kossel vorgeschlagenen Modellvorstellungen, ja man kann vielmehr sagen, jene Ideen haben erst unter den Gesichtspunkten der neuen Theorie eine wirkliche Zurückführung auf die Prinzipien des Atombaus erfahren, während sie von der Bohr-

schen Theorie — auf deren Boden sie allerdings entstanden waren — keineswegs völlig gestützt waren. Die Quantenmechanik erst hat unmittelbar verifizieren können, daß die Ionen tatsächlich kugelsymmetrische Gebilde sind¹⁾, daß sie auf kleine Entfernung aufeinander Abstoßungskräfte ausüben²⁾, welche der elektrostatischen Anziehung das Gleichgewicht halten, wie es die Born-Landéschen Gitterkräfte postulieren, und schließlich vermag sie Auskunft zu geben über die bisher ganz rätselhafte „Vorliebe“ für die Bildung abgeschlossener Schalen³⁾.

Wenn man wissen will, welche der beiden Bindungsarten in einem speziellen Falle vorliegt, wird man sich zunächst für beide Modelle die Wechselwirkungsweisen als Funktion des Abstandes ausrechnen und mit einander vergleichen. Es genügt hierzu eine ganz rohe Betrachtungsweise.

In den folgenden Figuren (4a,b,c) sind die Potentiale der homöopolaren Bindung H und der Ionenbindung J für verschiedene Fälle eingetragen, wie sie sich etwa ergeben, wenn man die Wechselwirkung zweier neutraler Atome bzw. der entsprechenden Ionen als Störung von unendlicher Entfernung der Körper voneinander ausgehend berechnet. Charakteristisch ist für den Verlauf der Kurven, daß bereits bei geringer Entfernung der Atome über ihre Gleichgewichtslage hinaus das homöopolare Potential annähernd konstant $= 0$ ist ($\propto e^{-\frac{2R}{a_0}}$), das Ionenpotential aber wie $E_\infty - \frac{z^2 e^2}{R}$ verläuft (Coulombsche Wechselwirkung!), hierbei ist z = Ionisationsgrad, E_∞ = Ionisierungsspannung des Kations minus Elektronenaffinität des Anions. Die relative Lage der beiden Kurven zueinander ist also in diesem Bereich wesentlich durch die Größe der Ionisationsenergie, der Elektronenaffinität und des Ionisationsgrades bestimmt.

Die Kurven in den Figuren sind zunächst berechnet ohne Rücksicht darauf zu nehmen, daß die beiden Bindungsweisen sich gegenseitig beeinflussen könnten. Das ist dann jedenfalls berechtigt, wenn die beiden Kurven (von ∞ ausgehend) sich nicht vor der Gleichgewichtslage schneiden oder zu nahe kommen. Dann

1) A. Unsöld, Ann. d. Phys. 82, 355, 1927.

2) A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. 48, 563, 1927.

3) Nicht publiziert.

hängt der Charakter der Bindung einfach davon ab, welche der beiden Kurven tiefer liegt; also im Falle Fig. 4a wird homöopolare Bindung, im Falle Fig. 4c polare Bindung vorliegen. Wegen des verschiedenen asymptotischen Verlaufs der beiden Potentialarten kann aber auch der Fall eintreten, daß sich die beiden Kurven schneiden, und dann bedarf es einer genaueren Untersuchung; diese hat ergeben, daß, wenn der Schnittpunkt in dem Gebiet stattfindet, in welchem das homöopolare Potential merklich abgeklungen ist (Fig. 4b), die Kurven sich ungehindert durchsetzen; auch in diesem Falle hat man also durchaus Ionenbindung, da die Ionenkurve hier stets das tiefere Potentialminimum besitzt.

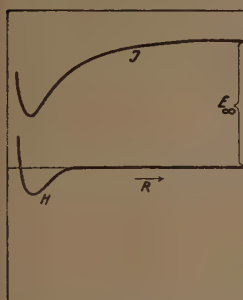


Fig. 4a.

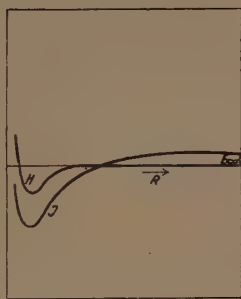


Fig. 4b.

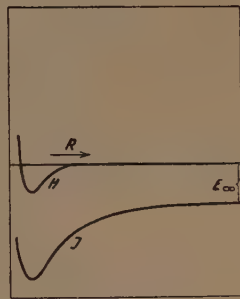


Fig. 4c.

Man bekommt bei Gelegenheit des Falles 4b ein Bild davon, wie es möglich ist, daß Ionenbindung vorliegen kann, selbst wenn die Elektronenaffinität unzureichend ist, die Ionisierung des Kations zu bewirken (d. h. Elektronenaffinität $<$ Ionisierungsspannung, also $E_{\infty} > 0$). Das konnte man bisher deshalb nicht recht verstehen, da der charakteristische Verlauf des homöopolaren Potentials, welcher hierbei entscheidend mitspielt, nicht bekannt war. In der Regel liegt bei polaren Bindungen tatsächlich dieser Fall 4b vor.

Im Zwischengebiet der Fälle Fig. 4b und 4c hat man naturgemäß stets Ionenbindung; dagegen findet im Zwischengebiet zwischen Fig. 4a und 4b ein Übergang zwischen homöopolarer und Ionenbindung statt, welcher wieder im Sinne der „Entweder-oder“-Fassung der quantenmechanischen Aussagen

folgendermaßen statistisch zu verstehen ist: Trennt man auf einem genau vorgegebenen Wege (etwa durch Anregung der Kernschwingung) adiabatisch¹⁾ die Bindung auf, so findet man entweder ein Ionenpaar oder ein Atompaar, wobei die Wahrscheinlichkeit jeder dieser Möglichkeiten quantenmechanisch prinzipiell genau festgelegt ist. Man sieht, daß das Übergangsgebiet verhältnismäßig schmal ist und daß sich die Grenzfälle von rein homöopolarer bzw. reiner Ionenbindung durchaus ausprägen.

Wenn man dieses Kriterium anwendet, findet man u. a., daß die Wasserstoffhalogenide (insbesondere HJ, HBr und auch HCl) als homöopolare Verbindungen anzusehen sind. Kürzlich haben J. Franck und H. Kuhn²⁾ von andern experimentellen Daten ausgehend, dieselbe Vermutung ausgesprochen.

Dagegen ergeben sich die Alkalihydride als polare Verbindungen, in welchen der Wasserstoff als Anion wie ein Halogen auftritt; auch diese Auffassung ist mit den sonstigen Eigenschaften dieser Stoffe durchaus im Einklang.

§ 11. Der „Valenzstrich“.

Zum Schlusse möchte ich noch in Fig. 5 und Fig. 6 veranschaulichen, wie die Prozesse der homöopolaren Valenzbetätigung sich in der Struktur der räumlichen Dichte $|\psi|^2$ der Ladungswolken äußern.

Fig. 5 zeigt den Fall zweier Atome, die keine Bindung miteinander eingehen. Gezeichnet sind auf einer Ebene, die durch beide Kerne geht, die Kurven gleicher Dichte eines Elektrons der antisymmetrischen Schwingung von zwei Wasserstoffatomen (ungestörte Atome, noch ohne Berücksichtigung der Polarisierung!); die Zahlen geben die betreffenden Dichten in willkürlicher Einheit an. Das andere Elektron würde genau dasselbe Bild liefern. Man sieht, daß die Dichten deutlich nach außen abgedrängt sind, als ob sie sich möglichst voneinander absondern wollten. Würde man die Kerne, welche sich hier in demselben Abstände wie in der H₂-Molekel befinden; näher aneinanderbringen, so würde die Ein-

1) Gemeint ist hiermit: ohne Anregung von Elektronensprüngen.

2) J. Franck und H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. 43, 169, 1927.

schnürung der Dichte zwischen den Atomen immer mehr noch sich ausprägen; bei großer Annäherung der Atome sinkt dort die

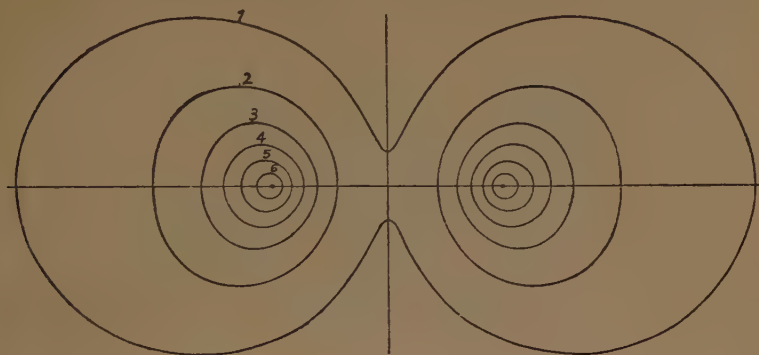


Fig. 5.
Dichteverteilung bei elastischer Reflexion.

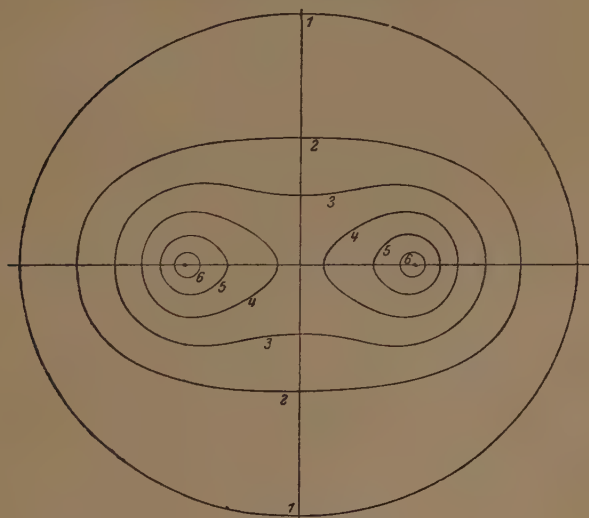


Fig. 6.
Dichteverteilung bei homöopolarer Bindung.

Dichte bis auf den Wert Null herab. Eine ganz ähnliche Figur bekäme man für zwei aufeinander wirkende *He*-Atome.

Im Gegensatz dazu zeigt Fig. 6 zwei *H*-Atome, welche sich im Zustande homöopolarer Bindung befinden. Hier scheinen

die beiden Dichten aufeinander zuzukommen und sich möglichst miteinander zu verschmelzen. — Einen sehr tiefen Sinn möchte ich diesen Veranschaulichungen nicht beilegen, immerhin kann man sich wohl an ihnen eine Vorstellung davon bilden, wie in komplizierten Molekülen diejenigen Atome, welche miteinander eine Valenz zur Absättigung bringen, durch eine solche Verbindungsbrücke der $|\psi|^2$ -Dichte aneinandergeschlossen sind, während alle übrigen Atome sich scharf voneinander absondern.

Es ist zu beachten, daß diese Figuren nur angenäherte Richtigkeit beanspruchen; sie sind gezeichnet mit Hilfe der noch ungestörten Schwingungsfunktionen (1a) und (1b) der Atome in der gemäß (2a) und (2b) vollzogenen Überlagerung. In Wirklichkeit werden sich die Atome aber infolge von Polarisierung und andern Einflüssen noch deformieren, und das wird sich sowohl in der Verteilung der $|\psi|^2$ -Dichte wie in der Wechselwirkungsenergie bemerkbar machen. Unsere Figuren sowohl wie die in § 4 mitgeteilten Energieberechnungen hat man gleichsam erst als den ersten Schritt eines sukzessiven Approximationsverfahrens anzusehen.

Es ist bemerkenswert, daß sich bereits bei diesem ersten Schritt der Approximation die typischen Kategorien der Valenzbetätigung gleichsam embryonal präformiert schon ausprägen und von einander scheiden, als Symmetrieeigenschaften der noch ungestörten Atome. Und da man übersieht, daß bei Fortsetzung des Störungsverfahrens keine derartigen Kategorienscheidungen mehr eintreten können, sondern nur eine genauere numerische Approximation sich vollzieht, so sind hiermit alle Möglichkeiten dieser Art definitiv erschöpft und daher wird in qualitativer Hinsicht eine vollständige Übersicht über alle vorkommenden chemischen Verhaltensweisen der Atome bereits auf der ersten Approximationsstufe erreicht.

Die Erscheinungen der Physik der Aggregatzustände überlagern sich den Reaktionsweisen der homöopolaren Valenzkräfte erst als Störungseffekte höherer Ordnung (Polarisationseffekte, Van der Waalssche Kräfte) und dieser Umstand gibt somit Rechenschaft davon, weshalb im allgemeinen chemische Verbindungen unabhängig vom Aggregatzustande nebeneinander in fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt fortbestehen und sich solcherart den physikalischen Erscheinungsformen überordnen.

Zur Quantentheorie des Elektrons.

Von

P. A. M. Dirac, Cambridge.

§ 1. Allgemeine Theorie des Elektrons.

Das Problem, welches uns hier interessiert, befaßt sich mit der Bewegung eines Elektrons in einem gegebenen elektromagnetischen Feld. Wir müssen von einer Theorie verlangen, daß sie imstande ist, irgendein Resultat der experimentellen Physik abzuleiten. Eine nicht relativistische Theorie des Elektrons existiert seit einiger Zeit. Ihre Schöpfer sind Heisenberg und Schrödinger. Diese Theorie basiert auf der Schrödingerschen Gleichung

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi. \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (1)$$

ψ ist eine Funktion der Koordinaten des Elektrons x_1, x_2, x_3 und der Zeit t , h ist die Plancksche Konstante. H ist ein linearer Operator, welcher dadurch erhalten wird, daß man in der klassischen Hamiltonschen Funktion an Stelle der Impulse p_r schreibt

$$p_r = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x_r}.$$

Für ein Elektron, das sich in einem elektrostatischen Feld bewegt, ist

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) - eV \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{\partial}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial x_3} \right)^2 \right) - eV = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV. \end{aligned} \quad (2)$$

(m bedeutet die Masse, $-e$ die Ladung des Elektrons, V ist das Potential des elektrostatischen Feldes.) In dieser Theorie repräsentiert irgendeine Lösung ψ einen Zustand des Systems, in wel-

chem $|\psi|^2$ als die elektrische Dichte interpretiert werden kann. Exakter ausgedrückt gibt $|\psi|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß das Elektron an irgendeiner Stelle gefunden wird. Wenn V eine Konstante ist, hat die Schrödingersche Gleichung (2) periodische Lösungen von der Form

$$\psi = u e^{-\frac{iW}{\hbar}t}, \quad (3)$$

die stationäre Zustände bedeuten. Hierin ist u unabhängig von t , und W bedeutet eine Konstante, nämlich die Energie des stationären Zustandes.

Diese Theorie ist nicht im Einklang mit den experimentellen Resultaten. Sie liefert nur die Hälfte der stationären Zustände eines Elektrons in einem Zentralfeld, welche vom Experiment gefordert werden. Z. B. gibt sie für Natrium ein Singulettpektrum anstatt des Dublettpektrums. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, führten Uhlenbeck und Goudsmit¹⁾ die Annahme ein, daß das Elektron einen Spin besitzt, d. h. ein mechanisches Drehmoment von der Größe $\frac{\hbar}{2}$ und ein magnetisches Moment $\frac{e\hbar}{2mc}$, wobei $\hbar$ die durch 2π dividierte gewöhnliche Plancksche Konstante ist (vgl. Gl. (2)), c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit. In einem äußeren magnetischen Feld stellt sich der Spin ihm parallel oder antiparallel. Für jede Lage liegen mechanisches und magnetisches Moment, beide in derselben Richtung. Der Quotient $\frac{\text{magnetisches Moment}}{\text{Drehimpuls}}$ für den Spin ist das Doppelte von dem Wert, welcher für ein sich in einer Bahn bewegendes Elektron resultiert. Der Spin ist von Pauli²⁾ und Darwin³⁾ in die Quantenmechanik eingeführt worden. Ihre Theorie gibt die richtige Anzahl der stationären Zustände des Elektrons im Atom und damit den richtigen anomalen Zeeman-Effekt wieder, ist jedoch nicht mit dem Relativitätsprinzip im Einklang.

Gordon und Klein⁴⁾ ist eine relativistische Theorie des

1) G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwissensch. **13**, 953, 1925; Nature **117**, 264, 1926.

2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **43**, 601, 1927.

3) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A. **115**, 1, 116, 227, 1927.

4) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1927. — O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.

Elektrons ohne Berücksichtigung des Spins gelungen, indem sie die Schrödingersche Gleichung in einer gegenüber der Lorentz-Transformation invarianten Form schreiben. Zu diesem Zweck geht man aus von der klassischen, relativistischen Hamiltonschen Funktion. W ist dann gegeben vermöge der Gleichung

$$\left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0\right)^2 - \sum_r \left(p_r + \frac{e}{c} A_r\right)^2 - m^2 c^2 = 0, \quad (4)$$

worin A_0 das skalare Potential A_1, A_2, A_3 die drei Komponenten des Vektorpotentials des Feldes bedeuten. Wenn wir jetzt in (4) setzen

$$W = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_r} \quad (5)$$

und die Operatoren auf die Wellenfunktion ψ anwenden, so entsteht für ψ die partielle Differentialgleichung

$$\left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c} A_0 \right)^2 - \sum_r \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_r} + \frac{e}{c} A_r \right)^2 - m^2 c^2 \right] \psi = 0. \quad (6)$$

Man erhält eine relativistische Gleichung, welche für kleine Geschwindigkeiten mit (1) und (2) äquivalent ist. Man kann jetzt nicht mehr die Interpretation von $|\psi|^2$ als elektrische Dichte benutzen, vielmehr muß ein in ψ quadratischer Vierervektor als Dichte und Stromvektor angenommen werden. Die Divergenz dieses Vierervektors muß verschwinden, um den Satz von der Erhaltung der Elektrizität zu geben. Der Gordon-Kleinsche Ausdruck für die Dichte ist

$$\frac{-e}{2mc^2} \left\{ i\hbar \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + 2e A_0 \psi \bar{\psi} \right\}$$

$\bar{\psi}$ bedeutet die zu ψ konjugierte komplexe Funktion.

Diese Theorie von Gordon und Klein ist jedoch nicht in Einklang mit den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik. Um exakt zu zeigen, warum die Gordon-Kleinsche Theorie nicht in Ordnung ist, müssen wir zuerst ein wenig auf die Transformationstheorie eingehen. Wir wollen irgendein vollständiges System von Lösungen der Schrödingerschen Gleichung annehmen $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$, welches orthogonal und normalisiert sei.

Es gilt also

$$\int \psi_m \bar{\psi}_n dx_1 dx_2 dx_3 = \delta_{mn}. \quad \text{Hierin ist: } \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{für } m=n \\ 0 & \text{für } m \neq n. \end{cases} \quad (7)$$

Die ψ_i können Eigenfunktionen sein, doch brauchen sie es nicht zu sein. Irgendeine andere Lösung ψ kann in der Form geschrieben werden

$$\psi = \sum a_n \psi_n. \quad (8)$$

Die Koeffizienten a_n bilden eine Funktion der Variablen n , deren Bereich in den diskreten Punkten $1, 2, 3 \dots$ besteht. Diese Funktion von n kann einen Zustand des Systems repräsentieren gerade so wie die ursprüngliche Funktion ψ . Wir haben gesehen, wie in der Schrödingerschen Gleichung jede dynamische Variable ein linearer Operator in der Quantentheorie wird, welcher auf irgendeine ψ -Funktion angewendet werden kann. Wir können ihn also als Operator auf die Funktion a_n anwenden, da eine eindeutige Beziehung besteht zwischen den Funktionen a_n und den Funktionen ψ . Der allgemeinste lineare Operator für diese Funktion a_n von n ist der, welcher sie verwandelt in

$$\sum_m a_m \alpha_{mn}. \quad (9)$$

Hierin sind α_{mn} willkürliche Koeffizienten. Für jede Variable gibt es ein System dieser Koeffizienten, die eine Matrix bilden und welche die Variable repräsentieren. Eines der fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik ist: Wenn für irgendeine Variable eine Beobachtung ausgeführt worden ist, sind die möglichen Ergebnisse der Beobachtung die Eigenwerte der Matrix, die diese Variable repräsentiert. Ein weiteres fundamentales Prinzip der Quantenmechanik ist: Wenn eine Beobachtung einer Variablen für einen besonderen Zustand des Systems, welcher durch ψ_n repräsentiert ist, gemacht worden ist, so wird der Mittelwert des Resultates durch die Diagonalelemente α_{nn} gegeben sein. Im allgemeinen wird eine Anzahl verschiedener Ergebnisse erhalten, wenn das Experiment eine Anzahl von Malen unter identischen Bedingungen wiederholt ist; nur das mittlere Ergebnis kann vorausgesagt werden.

Der Ausdruck, welchen ich für die elektrische Dichte in der Gordon-Kleinschen Theorie niedergeschrieben habe, ist die mittlere elektrische Dichte und daher ein Diagonalelement einer Matrix.

Das allgemeinste Matricelement in der Gordon-Kleinschen Theorie ist

$$Q_{mn} = \frac{-e}{2m c^2} \left\{ i \hbar \psi_n \frac{\partial \bar{\psi}_m}{\partial t} - \bar{\psi}_m \frac{\partial \psi_n}{\partial t} + 2e A_0 \psi_n \bar{\psi}_m \right\}. \quad (10)$$

Es ist die Zeitkomponente eines Vierervektors und genügt überdies dem Theorem von der Erhaltung der Elektrizität. Wir können jetzt unser erstes fundamentales Prinzip anwenden. Wenn wir irgendein Experiment ausführen, um die Gesamtladung in einem bestimmten Volumen zu bestimmen, so wissen wir, daß das Resultat entweder Null oder $-e$ ist, wo $-e$ die Ladung des Elektrons bedeutet. Das Elektron muß entweder ganz innerhalb des Volumens oder ganz außerhalb dieses gelegen sein. Die Matrix, welche diese Ladung repräsentiert und welche

$$\int_V Q_{mn} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \quad (11)$$

ist, sollte als Eigenwerte nur 0 oder $-e$ besitzen. Dieses sollte für ein beliebiges Volumen V gelten. Es kann leicht gezeigt werden, daß der Gordon-Kleinsche Ausdruck für die Dichte dieser Bedingung nicht genügt. Aus diesem Grunde kann die Gordon-Kleinsche Theorie nicht richtig sein. In einer vernünftigen Theorie muß die Ladungsdichte der genannten Forderung entsprechen. Es ist leicht zu zeigen, daß der Ausdruck

$$Q_{mn} = \bar{\psi}_m \psi_n$$

für die Dichte als Matrix ausgedrückt für die totale Ladung in irgendeinem Volumen gerade die verlangten Eigenwerte liefert. Der allgemeinste Ausdruck für die Dichte, welcher diese Bedingung genügt, ist

$$Q_{mn} = \sum_{\zeta} \bar{\psi}_m(t, x_1, x_2, x_3, \zeta) \psi_n(t, x_1, x_2, x_3, \zeta).$$

Dabei ist die Wellenfunktion ψ außer von den Koordinaten des Elektrons, von einer anderen Variablen ζ abhängig. Wir müssen diesen Ausdruck, welcher der nichtrelativistischen Theorie zugrunde lag, auch für die relativistische Theorie annehmen.

Wir wollen jetzt zeigen, wie man eine relativistische Theorie aufstellen kann, in welcher die elektrische Dichte von der verlangten Form ist. Wir werden finden, daß diese Theorie nicht

nur in Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie und den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik ist, sondern auch das Spinphänomen ohne besondere Annahme liefert. In der nicht-relativistischen Theorie ist die Wellengleichung linear in dem Operator $\frac{\partial}{\partial t}$ (t bedeutet die Zeit). In der Theorie von Gordon und Klein ist sie hingegen quadratisch in $\frac{\partial}{\partial t}$.

Aus der eben genannten Forderung für die elektrische Ladungsdichte folgt, daß die Wellengleichung notwendigerweise linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ sein muß. Man kann das leicht in folgender Weise übersehen.

Wenn die Wellengleichung linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ ist, und die ihr genügende Wellenfunktion ψ für eine bestimmte Zeit gegeben ist, ist sie auch für alle späteren Zeiten bestimmt. Ist die Gleichung hingegen quadratisch in $\frac{\partial}{\partial t}$, so ist $\frac{\partial \psi}{\partial t}$, wenn ψ für eine bestimmte Zeit bekannt ist, zu dieser Zeit ganz willkürlich und damit ist ψ für eine etwas spätere Zeit ebenfalls willkürlich. Da die elektrische Dichte nur eine Funktion von ψ und nicht von $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ ist, bedeutet dies, daß sie, wenn sie zu einer fixierten Zeit bekannt ist, eine kurze Zeit später ganz beliebig ist. Damit würde das Prinzip von der Erhaltung der Elektrizität verletzt sein. Folglich muß die Wellengleichung linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ sein und entsprechend linear in jedem der Operatoren:

$$\frac{\partial}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial}{\partial x_3}$$

(x_1, x_2, x_3 , bedeuten die Koordinaten des Elektrons). Die Wellengleichung hat daher die Form

$$\left[\frac{W}{c} + \sum_r \alpha_r p_r + \beta \right] \psi = 0 \quad (r = 1, 2, 3) \quad (12)$$

W und p_r sind die gewöhnlichen Operatoren (vgl. (5)).

Die α_r und β sind Operatoren, die W oder p_r nicht enthalten. Wenn kein elektromagnetisches Feld wirksam ist, sind alle Punkte

der vierdimensionalen Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit äquivalent. Folglich sind die α_r - und β -Operatoren von x_1, x_2, x_3 und t unabhängig. Wir müssen daher eine neue Variable ζ einführen. Es genügt, nur eine neue Variable ζ anzunehmen, so daß ψ als eine Funktion von x_1, x_2, x_3, t, ζ angesehen werden kann und die α_r und β auf ζ anzuwenden sind. — Wir müssen nun eine Gleichung der Form (12) finden, die mit unserer früheren relativistischen Wellengleichung (6) äquivalent ist im Falle keines elektromagnetischen Feldes. Wir bekommen genau die relativistische Wellengleichung

$$\left[\frac{W^2}{c^2} - p^2 - m^2 c^2 \right] \psi = 0 \quad (13)$$

wenn wir auf (12) den Operator

$$\left(\frac{W}{c} - \sum_r \alpha_r p_r - \beta \right) \quad (14)$$

anwenden und die Beziehungen fordern

$$\begin{aligned} \alpha_r^2 &= 1; & \alpha_r \alpha_s &= -\alpha_s \alpha_r & \text{für } r \neq s \\ \beta^2 &= m^2 c^2; & \alpha_r \beta &= -\beta \alpha_r \end{aligned} \quad (15)$$

Es ist leicht, Operatoren zu erhalten, welche diese Bedingungen (15) erfüllen. Sie können durch Matrizen, die vier Reihen und vier Kolonnen enthalten, dargestellt werden¹⁾. Die Variable ζ , auf welche die Operatoren α_r und β anzuwenden sind, kann vier Werte annehmen. Diese vier Werte von ζ liefern die vier Komponenten der Wellenfunktion ψ . Man zeigt leicht, daß die früher skizzierten Prinzipien erfüllt sind. Die elektrische Dichte

$$\sum_{\zeta} \bar{\psi}_m(x_1 x_2 x_3 t \zeta) \psi_n(x_1 x_2 x_3 t \zeta) \quad (16)$$

bildet die Zeitkomponenten eines Vierervektors; dessen räumliche Komponenten sind $\sum_{\zeta \zeta'} \psi_m(x_1, x_2, x_3, t, \zeta) \alpha_r(\zeta, \zeta') \psi_n(x_1, x_2, x_3, t, \zeta')$.

Um diese Theorie auf den Fall eines wirksamen elektromagnetischen Feldes zu verallgemeinern, nehmen wir an, daß die Potentiale in derselben Weise in die Theorie eingehen, wie das in der

1) Näheres s. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 117, 610, 1928.

klassischen Theorie angenommen wurde. Das heißt, man hat nur p_r durch $p_r + \frac{e}{c} A_r$ und W durch $W + e A_0$ zu ersetzen, worin A_0 das skalare Potential und A_1, A_2, A_3 die drei Komponenten des Vektorpotentials bedeuten. Die so erhaltene Theorie genügt nicht nur den allgemeinen Quantenprinzipien und der Invarianzforderung gegenüber der Lorentz-Transformationen, sondern ergibt auch das Phänomen des Spins. Wendet man den Operator

$$\left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0\right) - \sum_r \alpha_r \left(p_r + \frac{e}{c} A_r\right) - \beta \quad (17)$$

auf

$$\left[\left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0\right) + \sum_r \alpha_r \left(p_r + \frac{e}{c} A_r\right) + \beta\right] \psi = 0 \quad (18)$$

an, so erhält man eine quadratische Gleichung in W und p_r , die gegenüber der Gordon-Kleinschen zwei besondere Terme aufweist, die gerade die Energie eines magnetischen Moments eines Bohrschen Magnetons in einem magnetischen Felde bzw. die Energie eines elektrischen Momentes eines Bohrschen Magnetons multipliziert mit der imaginären Einheit i im elektrischen Felde bedeutet. Es ist zweifelhaft, ob dem imaginären elektrischen Moment eine physikalische Realität zukommt. Die erstgenannte Energie liefert sofort die Interpretation des bekannten Stern-Gerlach-Versuchs.

§ 2. Anwendungen der Theorie auf die Spektren der Alkali-elemente.

Wir wollen jetzt die neue Theorie auf die Spektren der Alkali-elemente anwenden. Die Rechnungen der Bewegung eines Elektrons in einem Zentralfeld sind sehr einfach und ergeben folgendes Resultat¹⁾. Der Drehimpuls²⁾ $\mathbf{x} \times \mathbf{p}$ ($\times$ bedeutet Vektorprodukt) bleibt nicht mehr konstant, jedoch findet man eine Konstante der Bewegung, wenn man zu dem Bahnimpulsmoment einen gewissen Term, dessen Eigenwerte

$$+\frac{h}{4\pi} \quad \text{und} \quad -\frac{h}{4\pi}$$

1) Näheres s. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 118, 351, 1928.

2) Die fetten Buchstaben bedeuten gewöhnliche Vektoren.

sind, addiert. Dieser Zusatzterm ist gerade das Spinimpulsmoment. (Vgl. die einleitenden Bemerkungen auf S. 86). In der gegenwärtigen Theorie variieren Richtung und Größe von k (früher azimuthale Quantenzahl genannt) und die Vektoren s und k ergeben die konstante Resultante j ; aber die Größe von s bleibt konstant. Eine Folge hiervon ist, daß k , welches das resultierende Bahnimpulsmoment bestimmt, nicht für die Klassifikation der Spektraltermen verwandt werden darf. Die gegenwärtige Theorie liefert eine Klassifikation der Spektrallinienterme für die Alkali-elemente, welche gegenüber der früher benutzten Vorteile bietet. Sie gestattet, die Formeln einfacher auszudrücken. Die Werte, die j annehmen kann, sind mit der gewöhnlichen $S, P, D \dots$ Klassifikation der Spektraltermen durch folgendes Schema verknüpft:

$$\begin{array}{ccccccc}
 j = & -1 & 1 & -2 & 2 & -3 & 3 & -4 & \dots \\
 & S & P & D & F & & & & \dots \\
 g = & 2 & \frac{3}{2} & \frac{4}{3} & \frac{4}{3} & \frac{6}{5} & \frac{6}{7} & \frac{8}{7} & \dots
 \end{array} \quad (19)$$

$j = 0$ darf nicht auftreten, da das Gewicht irgendeines Zustandes $2|j|$ ist. Trotzdem k nicht konstant ist¹⁾, was für die früheren Auswahlregeln von Bedeutung war, zeigen die Rechnungen jedoch dieselben Auswahlregeln und -werte der relativen Intensitäten der Multipletts. Die Auswahlregel lautet

$$j \rightarrow -j \quad \text{oder} \quad j \rightarrow j \pm 1 \quad (20)$$

Sie stimmt mit der alten Theorie überein. Soweit man sieht, gibt es keinen einfachen Grund für diese Übereinstimmung. Sie scheint ganz zufällig zu sein. Man erhält auch für die anomalen Zeeman-Effekte Übereinstimmung mit dem, was man früher wußte. Die g -Formeln, vgl. (19), für schwache Magnetfelder lauten

$$g = \frac{j}{j + \frac{1}{2}}. \quad (21)$$

Die g -Werte sind dem Schema (19) hinzugefügt. Diese neue Formel (21) ist einfacher als die frühere. Nach Gordon und

1) Eine private Diskussion von Dirac und Heisenberg ergab, daß k von der Ordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ variabel sei.

Darwin¹⁾ liefert die neue Theorie die Sommerfeldschen Feinstrukturformeln.

Zum Schluß wollen wir noch kurz auf eine Schwierigkeit hinweisen, welche der gegenwärtigen Theorie anhaftet und die noch keineswegs gelöst ist. Wenn wir in der Wellengleichung $-e$ statt e schreiben, sollte man infolge des nun ganz anders lautenden physikalischen Problems eine wesentlich verschiedene Wellengleichung erhalten, während sich nichts prinzipiell Neues ergibt. Es würde nichts schaden, wenn wir die Lösungen der Wellengleichung in zwei Gruppen teilen, von denen die eine sich auf die Ladung $+e$ und die andere sich auf die Ladung $-e$ bezieht, vorausgesetzt, daß keine Übergänge zwischen Zuständen, welche der einen Gruppe entsprechen und solchen, die zur andern Gruppe gehören, statt haben. Im allgemeinen ist dies nicht möglich. Die Theorie gestattet Übergänge, für welche $+e$ in $-e$ übergeht. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für diese Übergänge außerordentlich klein (von der Größenordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^4$; c = Lichtgeschwindigkeit; v = Geschwindigkeit des Elektrons). Folglich ist die gegenwärtige Theorie eine Annäherung. Es scheint, daß diese Schwierigkeit nur durch eine fundamentale Änderung unserer bisherigen Vorstellungen behoben werden kann, und vielleicht im Zusammenhang steht mit dem Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft.

1) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A. 118, 654, 1928. — W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. 48, 11, 1928.

Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues.

Von
E. Fermi, Rom.

Mit 3 Figuren im Text.

In einigen neulich erschienenen Noten habe ich eine Methode zur Berechnung von verschiedenen Eigenschaften der Atome dargestellt: die Atomelektronen werden als ein Elektronengas statistisch behandelt, das eine Art Atmosphäre um den Kern bildet. Ich möchte in dieser Mitteilung über die Ergebnisse berichten, welche bisher von mir und meinen Mitarbeitern erzielt worden sind, und über die möglichen Entwicklungen der dabei angewendeten Methode.

Wir werden also auf die genaue Lösung des Problems des Atombaues eines Atoms mit vielen Elektronen verzichten, indem wir die individuelle Behandlung aller Variablen durch eine Statistik der Gesamtheit der Elektronen ersetzen. Die Elektronen werden also als ein entartetes Gas betrachtet (die Dichte der Atomelektronen ist so groß, daß die Entartungsbedingung bei gewöhnlichen Temperaturen immer erfüllt ist), welches in der Nähe des Kernes von der Anziehung nach dem Kerne und der Abstoßung der Elektronen voneinander in Gleichgewicht gehalten wird.

Als erstes Problem werden wir die Dichteverteilung dieses Gases um den Kern und den Verlauf des elektrischen Potentials im Inneren des Atoms als Funktion der Entfernung r vom Kerne bestimmen. Die Kenntnis dieses Potentials erlaubt die Berechnung beliebiger Termwerte, und zwar hat es sich gezeigt, daß nicht nur die Röntgenterme, sondern auch die optischen von der Theorie recht befriedigend dargestellt werden. In diesem Bericht werden wir auf die folgenden Punkte eingehen:

§ 1. Theorie der Bildung der Elektronengruppen im periodischen System. § 2. Berechnung der Röntgenterme. § 3. Be-

rechnung optischer Termwerte. § 4. Berechnung der Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts. § 5. Intensitätsverhältnisse der Serienlinien. § 6. Theorie der Gruppe der seltenen Erden. § 7. Theorie der Elektronenaffinität der Halogene. § 8. Mögliche Entwicklungen der statistischen Methode.

Seien also n und V die Dichte der Elektronen und das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kerne. Zwischen diesen beiden Funktionen bestehen zwei Beziehungen; die erste liefert der Poissonschen Satz: $\Delta V = -4\pi\rho = 4\pi ne$. Da V nur von r abhängt, kann diese Gleichung in der Form geschrieben werden:

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = 4\pi ne \quad (1)$$

wobei e die Elementarladung darstellt.

Eine zweite Beziehung zwischen n und V liefert der statistische Zusammenhang zwischen Dichte und potentieller Energie; und zwar nach der klassischen Statistik würde die Boltzmannsche Beziehung

$$n = n_0 e^{\frac{eV}{kT}}$$

zwischen diesen beiden Größen bestehen. Da aber das Elektronengas, wie gesagt, vollständig entartet ist, besteht zwischen n und V die folgende Beziehung

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2} \quad (2)$$

m bedeutet die Masse des Elektrons.

Man beachte, daß die Temperatur in dieser Gleichung nicht mehr vorkommt; eine Folge der Elektronengasentartung ist also die Temperaturunabhängigkeit der Elektronenverteilung. Aus (1) und (2) können wir n eliminieren, und wir finden:

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2} \quad (3)$$

Diese Gleichung bestimmt das Potential als Funktion von r . Man hat für V die zwei folgenden Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} \lim_{r=0} rV &= Ze \\ \int n d\tau &= Z \quad (d\tau = \text{Volumenelement}) \end{aligned} \quad (4)$$

Hierin ist das Integral über den ganzen Raum zu erstrecken.

Z bedeutet die Ordnungszahl des Atoms. Die erste Gleichung besagt, daß das Potential in der Nähe des Kernes, wo die Elektronenabschirmung verschwindet, in die Form Ze/r übergeht. Die zweite Gleichung drückt aus, daß die Gesamtanzahl der Elektronen Z ist; mit Hilfe von (2) kann diese zweite Gleichung als Bedingung für V geschrieben werden.

Durch die Ansätze

$$x = r/\mu, \quad \varphi = xV/\gamma \quad (5)$$

worin

$$\mu = \frac{3^{1/2} h^2}{2^{1/2} \pi^{1/2} m e^2 Z^{1/2}}, \quad \gamma = \frac{2^{1/2} \pi^{1/2} m e^3 Z^{1/2}}{3^{1/2} h^2} \text{ ist,} \quad (6)$$

gehen (3) und (4) in die folgenden Gleichungen über

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (7)$$

$$\varphi(0) = 1, \quad \int_0^\infty \varphi^{3/2} \sqrt{x} dx = 1 \quad (8)$$

Man bestätigt ohne Mühe, daß die letzte Bedingung damit äquivalent ist, daß φ für $x = \infty$ verschwinden muß. Man hat also $\varphi(x)$ aus der Gleichung (7) mit den Grenzbedingungen $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$ zu bestimmen. Die folgende Tabelle gibt die numerisch bestimmten Werte von $\varphi(x)$ an.

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0,00	1,000	0,8	0,485	8	0,037	38	0,0013
0,01	0,985	0,9	0,453	9	0,029	40	0,0011
0,02	0,972	1,0	0,425	10	0,024	45	0,00079
0,03	0,959	1,2	0,375	12	0,017	50	0,00061
0,04	0,947	1,4	0,333	14	0,012	55	0,00049
0,05	0,935	1,6	0,297	16	0,0093	60	0,00039
0,10	0,882	1,8	0,268	18	0,0072	65	0,00031
0,15	0,836	2,0	0,244	20	0,0056	70	0,00026
0,20	0,793	2,5	0,194	22	0,0045	75	0,00022
0,25	0,758	3,0	0,157	24	0,0037	80	0,00018
0,30	0,721	3,5	0,130	26	0,0031	85	0,00015
0,35	0,691	4,0	0,108	28	0,0026	90	0,00012
0,40	0,660	4,5	0,093	30	0,0022	95	0,00011
0,5	0,607	5,0	0,079	32	0,0019	100	0,00010
0,6	0,562	6	0,059	34	0,0017		
0,7	0,521	7	0,046	36	0,0015		

Durch die Kenntnis der Funktion $\varphi(x)$ wird das Potential im Inneren des Atoms bestimmt. Man bekommt nämlich aus (5) und (6)

$$V = \frac{Ze}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad (9)$$

Aus (2) und (9) findet man auch die Dichte n der Elektronen

$$n = \frac{2^{3/2} \pi m^{3/2} Z^{3/2} e^3}{3 \hbar^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad (10)$$

Wir wollen jetzt auf die Anwendungen der dargestellten Methode kurz eingehen.

§ 1. Theorie der Bildung der Elektronengruppen im periodischen System. In einem Atom mit der Atomzahl Z , welches sich im Normalzustand befindet, kann man bekanntlich nach Bohr und Stoner angeben, wie viel Elektronen einer gegebenen Quantenbahn angehören. Wenn man zum Atom ein neues Elektron hinzufügt, um das nächstfolgende Element zu bilden, so nimmt dieses zwischen den im Sinne des Paulischen Verbots noch frei bleibenden Quantenbahnen diejenige an, welche die kleinste Energie hat. Nun sind bei den leichteren Atomen die Bahnen kleinster Energie auch diejenigen mit kleinster Hauptquantenzahl n , so daß die Elektronengruppen mit wachsender Hauptquantenzahl in den ersten Reihen des periodischen Systems ganz regelmäßig nacheinander besetzt werden. Bei den schweren Atomen kommt es dagegen sehr oft vor, daß eine Bahn mit großer Hauptquantenzahl stärker gebunden ist als eine mit kleinerem n . Das hat bekanntlich die Unregelmäßigkeiten des periodischen Systems zur Folge; es kommt nämlich vor, daß ein Elektronenring mit einer gegebenen Hauptquantenzahl anfängt besetzt zu werden, wenn die unteren Elektronenringe noch nicht vollständig gebildet sind. Um diese Verhältnisse theoretisch vorhersagen zu können, ist es nötig, die Energie einer beliebigen Bahn berechnen zu können. Diese Energie wird aber von der Abschirmung durch die anderen Elektronen geliefert; die statistische Theorie gibt nun die angenäherte Verteilung der Elektronen und erlaubt also eine angenäherte Auswertung ihrer Abschirmung. Man kann z. B. sehr leicht die Anzahl der Elektronen mit einer gegebenen azimuthalen Quantenzahl k berechnen, welche in einem Atom mit der Atomzahl Z im Normalzustand vorhanden sind.

Aus Formel (10) kann man die Dichte des Elektronengases in einer beliebigen Entfernung vom Kerne entnehmen. Aus der Entartungstheorie folgt, daß, wenn man die Dichte des Gases in einem Punkte kennt, in diesem Punkte auch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bestimmt ist. Hieraus kann man ohne Mühe berechnen, wie viel Elektronen in einem Volumenelement vorhanden sind, deren Impulsmomente zwischen p und $p + dp$ liegen. Wenn wir die Impulsmomente mit der Einheit $\frac{h}{2\pi}$ messen, also $p = \frac{h}{2\pi} k$ setzen, finden wir, durch Integration über das ganze Atomvolumen, daß die Gesamtanzahl der Elektronen, deren Impulsmoment zwischen zwei gegebenen Grenzen k und $k + dk$ liegt

$$dN_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k dk \Phi\left(\frac{2^{1/3} k^2}{3^{2/3} \pi^{2/3} Z^{1/3}}\right) \quad (11)$$

ist, wo die Funktion Φ durch die folgende Formel definiert ist:

$$\Phi(A) = \int \sqrt{x \varphi(x) - A} \frac{dx}{x} \quad (12)$$

und das Integral über alle reellen Werte des Radikand zu erstrecken ist. Die folgende Tabelle gibt die Werte von $\Phi(A)$ an.

A	$\varphi(A)$	A	$\varphi(A)$
0,49	0,00	0,2	1,48
0,4	0,36	0,1	2,2
0,3	0,88	0,0	3,2

Für $A > 0,49$ ist immer $\Phi(A) = 0$, da in diesem Falle der Radikand keine reellen Werte hat.

Nun bekommt man bekanntlich den besten Anschluß der alten Quantentheorie an die Wirklichkeit, wenn man für die azimuthale Quantenzahl k halbzahlige Werte annimmt, und zwar

$k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ für die s -, p -, d -, f -Elektronen setzt. Wir be-

kommen also die Anzahl der Elektronen im Atom mit einer

gegebenen azimuthalen Quantenzahl, indem wir in (11) den halbzähligen Wert von k einsetzen und für dk den Wert 1. Wir finden folglich:

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k \Phi\left(\frac{2^{1/3} k^3}{3^{1/3} \pi^{2/3} Z^{2/3}}\right) \quad (13)$$

In der Fig. 1 ist der Vergleich von Theorie und Erfahrung graphisch dargestellt. In der Figur sind vier Paar Kurven gezeichnet; jedes Paar bezieht sich auf einen Wert von k . (Die vier Paare beziehen sich auf die s -, p -, d -, f -Elektronen, also auf $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$). Jedes Paar besteht aus einer kontinuierlichen

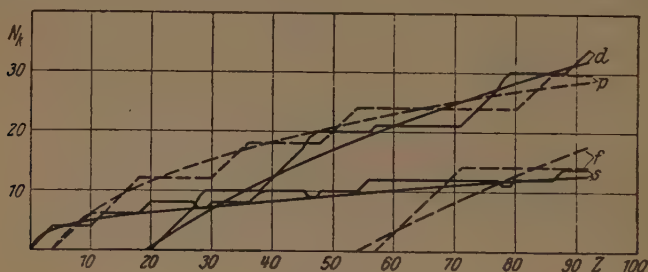


Fig. 1.

Kurve, welche die Anzahl N_k der k -Elektronen als Funktion der Ordnungszahl nach der Theorie (Formel (13)) darstellt, und aus einer Zickzacklinie, welche N_k erfahrungsgemäß nach der Stoner'schen Tabelle angibt.

Die Theorie kann natürlich, wegen ihres statistischen Charakters, die feineren Besonderheiten der empirischen Kurven nicht wiedergeben; man sieht jedoch, daß der allgemeine Verlauf der entsprechenden theoretischen und empirischen Kurven ganz derselbe ist.

Aus der Theorie können wir die Werte der Ordnungszahlen entnehmen, für welche eine neue Atomgruppe des periodischen Systems beginnt. So z. B. sind die Ordnungszahlen, für welche die s -, p -, d -, f -Elektronen nach der Theorie erst im Atom erscheinen müssen, diejenigen, für welche die Ordinaten der vier theoretischen Kurven den Wert 1 haben; aus Fig. 1 liest man für diese Ordnungszahlen die Werte: 1, 5, 21, 55 ab. Nun ist in Wirklichkeit ein s -Elektron bereits im Wasserstoff ($Z = 1$) vor-

handen; die p -Elektronen erscheinen erst im Bor ($Z = 5$); die d -Elektronen im Scandium ($Z = 21$), wo die Anomalie der ersten großen Periode beginnt; die f -Elektronen erscheinen erst im Cesium ($Z = 58$), wo die Gruppe der seltenen Erden anfängt. Die Theorie gibt also angenähert die Ordnungszahlen an, bei welchen die verschiedenen Anomalien des periodischen Systems beginnen.

§ 2. Berechnung der Röntgenterme. Die Ermittlung des elektrischen Potentials im Innern des Atoms erlaubt die Berechnung der Bindungsenergien der Elektronen in den verschiedenen Quantenzuständen. Dabei hat man allgemein zu bemerken, daß das Problem der Termberechnung für ein Atom mit Z Elektronen nach der Quantenmechanik ein $3Z$ -dimensionales Problem darstellt (oder noch besser ein $4Z$ -dimensionales, wenn man nach Dirac das Eigenmoment der Elektronen¹⁾ mitberechnet). Dieses Problem kann jedoch in erster Näherung auf ein dreidimensionales Problem reduziert werden, indem man als Modell der ersten Näherung jedes Elektron separat behandelt unter der Wirkung des Potentials des Kernes und der übrigen $Z - 1$ Elektronen, für welche die statistische Raumverteilung angenommen wird. Nun ist nach (9) das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kerne für ein Atom mit der Ordnungszahl $Z - 1$

$$\frac{(Z - 1)e}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad (14)$$

Um von diesem Atom zu unserem Atom mit der Ordnungszahl Z überzugehen, müssen wir die Kernladung um eine Elementarladung vermehren und ein Elektron zur Elektronenwolke hinzufügen. Die potentielle Energie dieses Elektrons wird in erster Näherung die Summe der Energie

$$-\frac{(Z - 1)e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$$

sein, welche vom Potential (14) herrührt, und der Energie

$$-\frac{e^2}{r},$$

welche von der Vermehrung der Kernladung herkommt. Man hat also die potentielle Energie

1) Vergl. den Vortrag von Herrn P. A. M. Dirac S. 85 ff.

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left\{ 1 + (Z-1) \varphi \left(\frac{r}{\mu} \right) \right\} \quad (15)$$

Es werden mit diesem Verfahren zwei Annäherungen gemacht. Zuerst wird die Polarisierbarkeit des Atomrumpfes vernachlässigt; diese ist aber hauptsächlich für die Terme wichtig, deren Bahnen außerhalb des Rumpfes verlaufen (vgl. hierzu § 8). Zweitens werden die Resonanzeffekte¹⁾ im Sinne der Heisenbergschen Zwei-Körper-Theorie vernachlässigt. Die Resonanz rührt aber meistens von den Quantenbahnen her, welche fast dieselben Energiesprünge wie die des Leuchtelektrons haben; sie ist also nicht sehr groß für die optischen Bahnen von großer Hauptquantenzahl, und auch nicht für die Röntgenterme, da die Störungspotentiale in keinem Fall in bezug auf das Potential (15) groß sind.

Wegen des statistischen Charakters der Theorie werden wir eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung für die Elektronenbahnen erwarten, welche in den tiefen Gebieten des Atoms verlaufen, da die statistische Verteilung der Elektronen in diesen Gebieten eine bessere Darstellung der wirklichen Verteilung gibt. Wir werden also eine bessere Übereinstimmung für die Röntgenterme als für die optischen erwarten; übrigens kann die statistische Theorie nur eine genaue Darstellung von den Atomeigenschaften geben, welche regelmäßig von der Atomzahl abhängen.

Bei den Röntgentermen hat das größte Interesse die Berechnung derjenigen, welche eine große Abschirmung haben, weil man bei den anderen, z. B. bei den K -Termen, auch ohne eine genaue Kenntnis der Elektronenverteilung zu einer guten Abschätzung des Termwertes gelangen kann. Dagegen ist die Abschirmung z. B. bei den M -Termen sehr groß; bei vielen Atomen ist sie sogar größer als die effektive Kernladung. Ihr Wert hängt also in hohem Maße von der Elektronenverteilung ab.

Nach der statistischen Theorie wurden die M_3 -Terme von Rasetti berechnet. Die Rechnung wurde mit der folgenden Methode durchgeführt. Der Feldskalar ψ der Schrödingerschen Wellengleichung für die M_3 -Terme des Wasserstoffs hat, als Funktion von r ein sehr steiles Maximum, so daß seine Werte praktisch in einer ziemlich dünnen sphärischen Schicht konzentriert sind.

¹⁾ Vgl. den Vortrag von Herrn London S. 59 ff.

Qualitativ bleibt die Verteilung dieselbe, auch wenn man das Newtonsche Potential des Wasserstoffs durch das Potential (15) ersetzt. Die Wellenfunktion und der Termwert werden deshalb in erster Näherung von dem Verlauf des Potentials in einer dünnen sphärischen Schicht bestimmt. In einer solchen Schicht kann man immer (15) angenähert in der Form

$$V(r) = A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \quad (16)$$

schreiben, wo A , B , C Konstante darstellen, welche so bestimmt

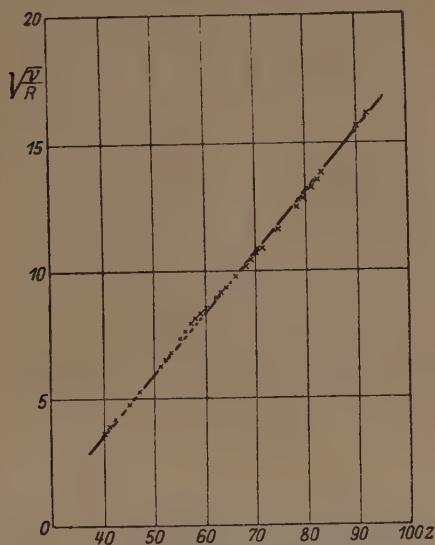


Fig. 2.

werden sollen, daß der Ausdruck (16) in der genannten Schicht das Potential (15) möglichst genau darstellt. Für die Form (16) des Potentials kann man aber die Wellengleichung genau lösen, so daß man eine erste Näherung für den Energiewert bekommt. Die zweite Näherung kann ohne Mühe störungstheoretisch gewonnen werden; die Korrektur des Termes ist aber immer sehr klein.

Rasetti hat seine Ergebnisse graphisch dargestellt. In der Fig. 2 sind als Abszissen die Ordnungszahlen der Atome eingetragen, als Ordinaten in üblicher Weise die Quadratwurzel der M_3 -Terme. Die Sterne geben die experimentellen, die Kurve die

theoretischen Werte an; es wurde eine kleine Korrektur für den in der Theorie vernachlässigten Einfluß der Relativität und des elektronischen Eigenmoments eingeführt. Man sieht, daß man kaum eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung hätte erwarten können.

§ 3. Berechnung optischer Termwerte. Die Regelmäßigkeit der optischen Energieniveaus als Funktion der Atomzahl ist bekanntlich viel weniger ausgeprägt als für die Röntgensterme. In der Fig. 3 sind als Abszissen die Atomnummer, als Ordinaten die Rydbergkorrekturen der s -Terme eingetragen. Die Punkte geben die empirischen Werte der Rydbergkorrektur an; für die Atome, welche mehr als eine s -Termreihe haben,

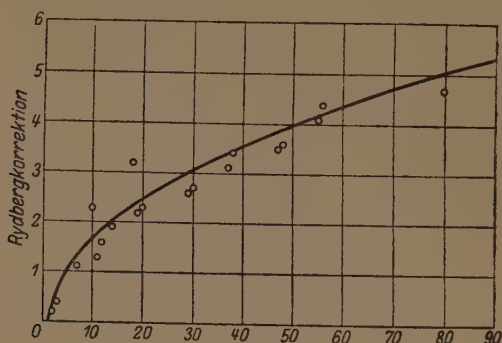


Fig. 3.

wurde ein Mittelwert genommen. Man sieht, daß die empirischen Punkte ziemlich unregelmäßig verteilt sind, jedoch liegen sie alle in der Nähe einer glatten Kurve. Die kontinuierliche Kurve in der graphischen Darstellung gibt die theoretisch mit dem statistischen Potential (15) gewonnenen Werte der Rydbergkorrektur der s -Terme an. Man sieht, daß die Theorie den allgemeinen Verlauf ganz richtig wiedergibt; dagegen werden auch in diesem Falle die feineren Unterschiede von Atom zu Atom von der statistischen Behandlung nicht gegeben. Das hat darin seinen Grund, daß die s -Bahnen, um uns in der Sprache der alten Quantentheorie auszudrücken, einen Teil haben, welcher außerhalb des Atoms verläuft, und einen Teil, welcher nah an den Kern herankommt. Die Rydbergkorrektur hängt also teilweise von dem im Inneren des Atoms verlaufenden Teil der Bahn ab, teilweise aber

auch von dem in der äußeren Schicht verlaufenden Teil. Die Unregelmäßigkeiten werden also in dieser äußeren Schicht erzeugt, da die äußere Schicht sich unregelmäßig von Atom zu Atom nach seinem chemischen Charakter ändert. Die statistische Theorie kann natürlich diese Unregelmäßigkeiten nur ungenau darstellen.

Die theoretische Kurve der Fig. 3 wurde mit der folgenden Methode gewonnen: Es wurde die Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung der s -Terme mit dem Ausdruck (15) des Potentials gesucht, welche dem Wert Null der Energie, also der Hauptquantenzahl ∞ entspricht. Diese Lösung kann ohne große Schwierigkeit gewonnen werden, indem man seinen ersten Teil (r klein) mit einem asymptotischen Ausdruck berechnet, und diesen weiter nach großem r mit Hilfe der von Wentzel¹⁾ benutzten Transformation der Wellengleichung in eine Riccatische Gleichung fortsetzt. Die so erhaltene Lösung wird mit der entsprechenden Lösung für den Fall des Wasserstoffs verglichen. Da das Potential (15) für großes r in das Newtonsche Potential übergeht, so ist für großes r die Frequenz der Knotenstellen der beiden Lösungen dieselbe. Für kleines r sind dagegen die Knoten der ersten Lösung dichter als die der zweiten, weil das Potential im Inneren unseres Atoms rascher wächst als für den Fall des Wasserstoffs. Die Differenz der Anzahl der Nullstellen der beiden Lösungen gibt ohne weiteres die Differenz ihrer (unendlich großen) Quantenzahlen, also die Rydbergkorrektur.

§ 4. Berechnung der Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts. Die statistische Theorie der Multiplettintervalle wurde von G. Gentile und E. Majorana durchgeführt. Diese Verfasser haben die Intervalle der M_3 -Röntgen-doubletts und die der 6^2P und 7^2P -Dubletts des Cäsiums berechnet. Die Methode war die folgende: Man muß zuerst die Wellengleichung mit dem statistischen Potential (15) numerisch lösen. Dieser Teil der Arbeit ist etwas lang, weil man den Eigenwert nicht kennt, so daß man ihn versuchsweise in der Nähe des empirisch bekannten Energiewertes suchen muß. Sobald man die Eigenfunktion berechnet hat, kann man die vom elektronischen Eigenmoment herrührende Spaltung mit der wohlbekannten Formel

1) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518. 1926.

$$\Delta \nu = \frac{e^2 \hbar \left(k + \frac{1}{2} \right)}{8 \pi^2 m^2 c^2} \frac{1}{r^3}$$

berechnen, wo

$$\frac{1}{r^3} = \int \frac{1}{r^3} \psi^2 d\tau$$

den Mittelwert von $\frac{1}{r^3}$ darstellt, und ohne weiteres mit einer numerischen Integration erhalten werden kann.

Die empirischen Werte der M_3 -Dubletts wurden von der Theorie mit großer Genauigkeit gegeben, da der Fehler nie größer als 10 % war. Schlechter ist die Übereinstimmung für den Fall der optischen Dubletts des Cäsiums. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Intervall dieser Dubletts sehr stark von dem Verlauf des Potentials in der äußeren Schicht des Atoms abhängt. Wenn man die Spaltung mit (15) berechnet, findet man ungefähr das Doppelte des experimentellen Wertes, wenn man aber das Potential in den äußeren Teilen des Atoms ein wenig ändert, um davon Rechnung zu tragen, daß der Rumpf der Alkalimetalle edelgasähnlich ist, also mehr zusammengezogen als die Rümpfe der anderen Atome (vgl. auch § 8), wird der Fehler viel kleiner.

§ 5. Intensitätsverhältnisse der Serienlinien. Das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Linien der Hauptserie des Cäsiums wurde ebenfalls von Gentile und Majorana berechnet. Dieses Problem hat deshalb Interesse, weil das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Linien der Hauptserien der Alkalimetalle experimentell von der Größenordnung 100 ist, während es nach den gewöhnlichen Theorien viel kleiner sein sollte.

Dieses Verhältnis wurde von Gentile und Majorana mit der folgenden Methode bestimmt: Es wurden die Eigenfunktionen $\psi_1 \psi_2 \psi_3$ der drei Terme $6S, 6P, 7P$ mit dem statistischen Potential (15) numerisch berechnet. Das Intensitätsverhältnis wird dann bekanntlich durch die beiden Matrizenelemente

$$\int \psi_1 \psi_2 x d\tau \quad \text{und} \quad \int \psi_1 \psi_3 x d\tau$$

welche die Schwingungsamplituden bestimmen, berechnet.

Das Intensitätsverhältnis der zwei Linien $6S - 6P$ und $6S - 7P$ ergab sich mit dieser Methode ungefähr gleich 125. Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentellen überein.

§ 6. Theorie der Gruppe der seltenen Erden. Die Gruppe der seltenen Erden entsteht bekanntlich durch die Besetzung der 14 $4f$ -Elektronenbahnen; sie ist durch die äußerst große chemische Ähnlichkeit seiner 14 Elemente charakterisiert. Diese Ähnlichkeit wird bekanntlich dadurch erklärt, daß der Unterschied von zwei seltenen Erden in einer verschiedenen Anzahl von Elektronen in der N -Elektronenschale besteht, also in einer inneren Schale des Atoms, welche seine äußeren (chemischen) Eigenschaften nur wenig beeinflußt. Diese Erklärung bedarf aber einer Ergänzung; es ist nämlich nicht klar, in welchem Sinne die $4f$ -Bahnen als innere Bahnen bezeichnet werden sollen. Wenn man z. B. die Elemente betrachtet, welche im periodischen System vor den seltenen Erden kommen, also die Elemente 55 Cs, 56 Ba, 57 La, so findet man, daß die $4f$ -Bahnen für diese Elemente optische Bahnen sind, deren Bindungsenergie klein, und deren Radius größer ist als der Atomradius. Man sollte also meinen, daß mit dem Wachsen der Atomzahl von 57 (Lanthan) zu 58 (Cerium) der Radius der $4f$ -Bahn sich ein wenig zusammenzieht, und daß ihre Energie ein wenig zunehmen sollte, so daß das hinzugefügte Elektron die $4f$ -Bahn besetzt. Man würde also erwarten, daß die $4f$ -Elektronen der seltenen Erden, wenn sie auch eine sehr kleine Hauptquantenzahl haben (N -Schale!), eine Bahn beschreiben sollten, welche schwach gebunden ist und in der äußeren Schicht des Atoms kreist; dann würde aber natürlich die Erklärung für die chemische Ähnlichkeit der seltenen Erden nicht mehr bestehen.

Ich habe also das Verhalten der mit dem statistischen Potential (15) numerisch berechneten $4f$ -Bahnen für Atomzahlen zwischen 55 und 60 untersucht; diese Untersuchung liefert eine natürliche Erklärung für die besprochene Schwierigkeit.

Aus dem Vergleich der $4f$ -Eigenfunktionen für die Werte 55 und 60 von Z sieht man, daß die $4f$ -Eigenfunktion sich sehr rasch ändert, während die Atomzahl von 55 bis 60 wächst. Und zwar für $Z = 55$ hat die Eigenfunktion ihre von Null beträchtlich verschiedenen Werte in einem Gebiet außerhalb des Atoms, während die Eigenfunktion für $Z = 60$ die von Null verschiedenen Werte im Inneren des Atoms hat, und zwar sehr nahe an dem Kern (etwa $0,3 \text{ \AA}$ vom Kerne entfernt). Genauer ist der Sachverhalt der folgende: Beide Eigenfunktionen, als Funktionen von r be-

trachtet, haben zwei Maxima; ein erstes Maximum in der Nähe des Kernes, und ein zweites außerhalb des Atoms. Für die Eigenfunktion mit $Z = 55$ ist aber das erste Maximum sehr niedrig und das zweite groß; für die andere Eigenfunktion ($Z = 60$) ist die Sache umgekehrt, also das erste Maximum groß und das zweite klein. Die Bindungsenergie der $4f$ -Elektronen nimmt mit wachsendem Z zu; nicht aber sehr schnell. Ich kann ihren Wert nicht genau angeben, weil es für den Fall $Z = 60$ (seltene Erden) sehr stark von der Relativität beeinflusst wird.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die $4f$ -Bahnen der seltenen Erden keine sehr stark gebundene Bahnen sind; sie sind aber von den chemischen Verhältnissen deshalb nur sehr wenig beeinflusst, weil sie sehr tief im Inneren des Atoms verlaufen.

Wir können vielleicht die Sache etwas klarer darstellen, indem wir an die Bohrschen Bahnen denken; nach Bohr sind die $4f$ -Bahnen Kreisbahnen. Für das Atom $Z = 55$ ist die $4f$ -Bahn ein Kreis, welcher außerhalb des Atoms in der Nähe des äußersten Randes des Rumpfes läuft. Wenn Z wächst, zieht sich der Radius der Bahn zusammen, so daß der Kreis im Inneren des Rumpfes zu liegen kommt; hier aber wächst die effektive Kernladung, weil die Elektronenabschirmung kleiner wird; das hat eine weitere Zusammenziehung der Bahn zur Folge und also ein weiteres Wachsen der effektiven Kernladung usw. Man sieht auf diese Weise, wie das plötzliche Zusammenziehen der $4f$ -Bahn zustande kommt, welches der Bildung der seltenen Erden entspricht.

§ 7. Theorie der Elektronenaffinität der Halogene. Wenn man zu einem neutralen Atom ein neues Elektron hinzufügt, um ein negatives Ion zu bilden, ist die darauf wirkende Kraft sehr von der Kraft verschieden, welche auf das Leuchtelektron eines neutralen Atoms wirkt. In dem ersten Falle (neutrales Atom + Elektron) ist nämlich der Rumpf des Systems ungeladen; in dem zweiten (Ion + Elektron = neutrales Atom) hat der Rumpf die Ladung 1. Wenn das Elektron sich in großer Entfernung vom Atom befindet, ist also in dem ersten Falle die darauf wirkende Kraft nur diejenige, welche von der Polarisierung des Atoms herrührt; in dem zweiten ist dagegen der Rumpf elektrisch geladen, also seine Wirkung viel größer. Wenn das Elektron sich dem Kerne nähert,

und in das Innere des Rumpfes eindringt, wächst die effektive Kernladung, welche in beiden Fällen für $r = 0$ den Wert Ze erreicht.

In dem Falle der Elektronenaffinität der Halogene wird ein Elektron zu einem neutralen Atom zugefügt, um ein negatives Halogenion zu bilden. Dieses Elektron wird also teilweise von der Kraft angezogen, die von der Polarisierung des Atoms herrührt, teilweise auch, wenn es sich im Inneren des Atoms befindet, von der Anziehung nach dem Kerne, die im Inneren des Atoms nicht vollständig von der Wirkung der übrigen Elektronen abgeschirmt wird. Diese letzte Wirkung ist sehr leicht zu berechnen; in der Tat ist das Potential dieser Anziehung, wenn man die, durch das hinzugefügte Elektron verursachte Deformation des Atoms vernachlässigt, nach (9) gegeben; die potentielle Energie des Elektrons ist also

$$-\frac{Ze^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad (17)$$

Die Wirkung der Polarisierung ist viel schwieriger zu berechnen; ich habe diese Wirkung vorläufig vernachlässigt (vgl. § 8), da man auch ohne sie die Möglichkeit der Bildung negativer Halogenionen verstehen kann. Nur der Wert der Elektronenaffinität wird nach der Theorie durch ihre Vernachlässigung etwas kleiner als der experimentelle Wert.

Ich habe die Berechnungen für den Fall des Jods ($Z = 53$) durchgeführt. Beim Jod hat man eine unvollständige edelgas-ähnliche Elektronenschale, wo ein Elektron fehlt. Sie besteht nämlich aus zwei $5s$ - und fünf $5p$ -Elektronen; es ist also noch ein $5p$ -Platz frei. Wenn man also ein neues Elektron hinzufügt, geht dieses auf den freien $5p$ -Platz.

Ich habe die Eigenfunktion dieses Platzes mit dem Potential (17) numerisch berechnet; man findet, wie es sein muß, daß seine Energie negativ ist, daß also das Elektron an das Atom gebunden wird. Es ist bemerkenswert dabei, daß man, wenn man die $6s$ -, $6p$ - oder $5d$ -Bahnen zu berechnen sucht, findet, daß keine von diesen eine negative Energie besitzt, also daß die $5p$ -Bahn die einzige ist, in welcher das Elektron gebunden werden kann. Der Wert der Bindungsenergie, welcher die Elektronenaffinität mißt, kommt aus

der Theorie etwas klein heraus; theoretisch findet man 2,2 Volt, während die experimentelle Elektronenaffinität des Jodatoms etwa 3,6 Volt ist. Die Ursache für den kleinen theoretischen Wert ist in der Vernachlässigung der Polarisierung zu suchen.

§ 8. Mögliche Entwicklungen der statistischen Methode. In den vorigen Paragraphen habe ich einige Anwendungen der statistischen Betrachtung der Elektronengasatmosphäre darzustellen gesucht, welche den Kern eines Atoms umgibt.

Diese Betrachtungen können in folgender Hinsicht verfeinert werden. Ich habe oft bemerkt, daß die statistische Elektronenverteilung (10) die Verhältnisse der äußeren Schicht des Atoms nur ungenau darstellt. Das hat darin seinen Grund, daß, wenn man mit V das mittlere Potential an einem Orte darstellt, die potentielle Energie eines Elektrons an jenem Orte nicht genau $= -eV$ ist, sondern etwas größer, weil man in der Berechnung der Energie eines Elektrons, nur die Wirkung des Kernes und der übrigen Elektronen, und nicht die des betrachteten Elektrons mitrechnen muß. So z. B. wenn das Elektron am äußersten Rande des Atoms ist, steht es unter der Wirkung der effektiven Kernladung Eins, und nicht Null, die aus dem Ausdruck $-eV$ der Energie resultieren würde. Das hat zur Folge, daß die Elektronengashülle etwas mehr zusammengezogen ist als nach dem Verteilungsgesetz (10). So würde z. B. nach (10) die Elektronenwolke mit rasch abnehmender Dichte sich bis ins Unendliche ausdehnen. Wenn man aber die Theorie in dem hier erklärten Sinne verfeinert, findet man, daß die Atmosphäre begrenzt bleibt. Ich hoffe, daß es mit einer Weiterführung dieser Rechnungen möglich sein wird, die Wirkung der Polarisierung des Atoms durch das Feld des Leuchtelektrons zu berechnen, wodurch eine Verfeinerung in der Theorie der Termerspaltungen und der Elektronenaffinität sich ergeben wird.

Bisher haben wir die statistische Methode nur auf die Berechnung der Atome angewendet; es ist aber im Prinzip möglich, sie auch auf komplexe Systeme zu übertragen; nämlich auf die Moleküle und auf die festen Körper. Natürlich sind die mathematischen Schwierigkeiten für dieses Problem viel größer, hauptsächlich weil das System die sphärische Symmetrie verliert. Z. B. in dem Fall einer zweiatomigen Molekel hat man die Gleichung (1) für den

Fall zu lösen, daß das Potential zwei Quellpunkte in den beiden Kernen hat. Das Problem kann sehr viel durch die Bemerkung vereinfacht werden, daß man das Potential in der Nähe der beiden Kerne (wo es mit dem Potential eines einzigen Atoms übereinstimmt) und in großer Entfernung von den Kernen (wo es mit dem Potential eines Atoms mit der Kernladung, die gleich der Summe der Ladungen der beiden Kerne ist, identisch wird) schon kennt. Wenn man die statistische Verteilung der Elektronen in einem Molekül berechnen kann, wird man imstande sein, die elektronischen Terme seines Bandenspektrums auszuwerten.

Auch für den Fall der festen Körper geht die sphärische Symmetrie natürlich verloren. Auch für diesen Fall, mindestens für die einfachsten Gittertypen, wird es aber wahrscheinlich möglich sein, die Verteilungsfunktion der Elektronen zu gewinnen. Ich hoffe, daß es dann möglich sein wird, viele Konstanten der festen Körper theoretisch zu berechnen.

E. Fermi, *Rend. Lincei* **6**, 602, 1927; **7**, 342, 1928; **7**, 726, 1928. *Zeitschr. f. Phys.* **48**, 73; **49**, 550, 1928. — F. Rasetti, *Rend. Lincei* **7**, 915, 1928; *Zeitschr. f. Phys.* **49**, 546, 1928. — G. Gentile und E. Majorana, *Rend. Lincei*, Im Erscheinen.

Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen.

Von
A. Eucken, Breslau.

Mit 2 Figuren im Text.

§ 1. Wärmeleitfähigkeit der Nichtmetalle.

Die Jahre 1907—1913 bedeuten für die Theorie des festen Aggregatzustandes insofern eine entscheidende, ich möchte fast sagen, heroische Entwicklungsepoche, als es damals gelang, nicht nur eine exakte Theorie des Energieinhaltes fester Körper auf Grund der damaligen Quantenhypothese zu entwickeln, sondern dieselbe auch durch Messungen der spezifischen Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen in vollem Umfange zu bestätigen. Die gewonnenen Erkenntnisse bedeuteten einen großen Schritt vorwärts; wenn wir ehrlich sein wollen, sind wir auf diesem Gebiet auch heute noch nicht wesentlich weiter gekommen.

Aber es wurde schon damals offenbar, daß die Ergebnisse, die sich auf den Energieinhalt beziehen, doch etwas zu einseitig sind, um das Problem des festen Aggregatzustandes in voller Allgemeinheit als gelöst betrachten zu können. Es lag daher nahe, auch andere thermische Eigenschaften der festen Körper heranzuziehen. Die Auswahl war nicht sonderlich groß, da verschiedene Größen, die in der Theorie der Gase und Flüssigkeiten eine wichtige Rolle spielen (z. B. innere Reibung, Diffusion) für den festen Körper nicht in Frage kommen. Besonders aussichtsreich und interessant erschien eine Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Ich versuchte daher in den Jahren 1910—1911, diese Aufgabe zunächst einmal von der experimentellen Seite her in Angriff zu nehmen. Die wichtigsten damals erhaltenen Ergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit lassen sich folgendermaßen aussprechen: Kristalle weisen eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit

auf, die mit abnehmender Temperatur stark zunimmt, während amorphe Körper mit sinkender Temperatur eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit zeigen (vgl. Tabelle I).

Tabelle I.

Wärmeleitfähigkeit (λ) des Quarzes in cal/grad cm sec.

T	Quarkristall (1 zur Achse)	Quarzglas	C_p (Molwärme)	$\left(\frac{C_p}{\lambda}\right)$ Glas
373°	0,0133	0,00406	12	3 $\times 10^3$
273°	0,0173	0,0033	10	3 $\times 10^3$
195°	0,0241	0,00275	7,3	2,7 $\times 10^3$
83°	0,0571	0,00155	5,2	2,1 $\times 10^3$
21°	0,68	0,00143	0,36	0,25 $\times 10^3$

Wenn man von jeder spezielleren Annahme über die Wärmeübertragung in einem Festkörper absieht, wird man anzunehmen haben, daß die von einer zu einer benachbarten Stelle übergehende Energiemenge der Energiedifferenz proportional sei. Der Wärmeübergang in einem Festkörper wird daher proportional dem Energiegefälle $\frac{dE}{dx}$ oder dem Produkte $c_v \frac{dT}{dx} \left(= \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dx} \right)$ sein, wenn c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. Das Wärmeleitvermögen müßte demnach, da es den Wärmeübergang für das Temperaturgefälle $\frac{dT}{dx} = 1$ mißt, c_v proportional sein, da man ja anzunehmen hat, daß die zwischen den Atomen und Molekülen wirkenden Kräfte, die den Wärmeübergang bedingen, praktisch temperaturunempfindlich sind. Bemerkenswert ist, daß beim Quarzglas (vgl. Tab. I) diese Bedingung bis zu einem gewissen Grade erfüllt ist; erst bei tiefen Temperaturen zeigt sich eine Abweichung. Da für Kristalle von einer direkten Proportionalität zwischen λ und c_v keine Rede sein kann, muß für den Wärmeübergang noch ein anderer Effekt von Bedeutung sein, der durch einen sehr stark mit sinkender Temperatur steigenden Faktor wiedergegeben wird.

Debye¹⁾ gelang es, die eben genannten Schwierigkeiten auf Grund folgender Vorstellung zu überwinden. In Wirklichkeit wird

1) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität (Göttinger Wolfskehlvorträge), Leipzig und Berlin, S. 46 ff. (1914).

die Wärme nicht von Atom zu Atom übertragen, sondern durch thermisch-elastische Wellen, aus denen sich die eigentliche Wärmebewegung im festen Körper zusammensetzt und welche durch den ganzen Körper hindurchgehen; ihre Wellenlänge ist gegenüber den normalen akustischen Wellen ziemlich kurz; die kürzeste dieser Wellen ist etwa gleich dem mittleren Abstand zweier benachbarter Atome. Aber auch längere Wellenzüge spielen dabei eine Rolle. Es ist aber einleuchtend, daß sich derartige Wellen nur in Kristallen richtig ausbilden können. Im Glase, wo die Moleküle ungeordnet sind, können sie nicht zustande kommen. Ein Wellenzug würde durch den ganzen Kristall hindurch laufen, wenn nicht stets irgendwelche Störungen vorhanden wären. Eine sehr wichtige „Störung“, die gerade die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ergibt, besteht nun in der Wärmebewegung selbst. Denn es ist niemals ein Wellenzug allein vorhanden, sondern die Wellenzüge laufen kreuz und quer durcheinander und überlagern sich. Wenn die Wellenbewegungen rein harmonisch wären, so würden sie sich zwar nicht beeinträchtigen. Für die Theorie des festen Körpers aber ist es wesentlich, daß die Schwingungen anharmonisch sind, wodurch eine gegenseitige Störung auftritt, welche mit steigender Temperatur stark zunimmt. Will man die Wirkung dieser Störung quantitativ zum Ausdruck bringen, so ist es erforderlich, die bisher geschilderte Vorstellung etwas schärfer zu präzisieren. Eine einzelne Welle vermag sich bei Vorhandensein von Störungen nicht ohne weiteres gradlinig durch den festen Körper hindurch fortzupflanzen, sondern es tritt eine Zerstreuung ein, ähnlich wie bei einem Lichtstrahl in einem trüben Medium. Man kann, ebenso wie dort, für den Vorgang diejenige Strecke als charakteristisch ansehen, auf welcher die Intensität der Welle infolge der Zerstreuung von ihrer ursprünglichen Intensität auf den e -ten Teil derselben herabgesunken ist. Diese Strecke ($\bar{l}$), die im folgenden als „mittlere Reichweite“ der thermisch-elastischen Wellen bezeichnet sei, spielt für die Theorie der Wärmeleitung eine entscheidende Rolle. Ist $\bar{l}$ groß, so leitet der Kristall gut, ist $\bar{l}$ klein, so leitet er die Wärme schlecht. Die Formel, zu der Debye für die Wärmeleitfähigkeit gelangte, lautet

$$\lambda = \frac{1}{4} \bar{l} \bar{w}_s \varrho c_v. \quad (1)$$

Dabei bedeuten ϱ die Dichte, $\bar{w}_s$ die mittlere Ausbreitungsgeschwin-

digkeit der elastischen Wellen und c_v die spezifische Wärme. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases λ^* ist nun durch eine analoge Formel gegeben, nämlich:

$$\lambda^* = \frac{1}{3}[l]\bar{w}\varrho c_v. \quad (1')$$

Hierin ist $[l]$ die mittlere freie Weglänge der Moleküle, $\bar{w}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit. Der Unterschied gegenüber (1) liegt nur, abgesehen vom Zahlenfaktor, in der mittleren freien Weglänge, welche an die Stelle der mittleren Reichweite der elastischen Wellenzüge $\bar{l}$ tritt und der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle, die statt $\bar{w}_s$ zu setzen ist. Die Grundvorstellung von Debye ist gerade heute von besonderem Interesse, weil ja nach der de Broglieschen Auffassung in der Quantenmechanik eine Reihe von Vorgängen formal ebenso durch Phasenwellen wie durch eine Korpuskularbewegung beschrieben werden kann. Indessen zeigte die Debyesche Untersuchung, daß dieser Gedanke bereits vor 15 Jahren, wenigstens bei Behandlung eines speziellen Problems, gute Dienste geleistet hat.

Die Debyesche Theorie ergab für Temperaturen, bei denen das Dulong-Petitsche Gesetz der spezifischen Wärme erfüllt ist, eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T , in Übereinstimmung mit dem empirisch gefundenen Gesetz. Indessen waren zur Berechnung der Absolutwerte von λ etwas speziellere Annahmen erforderlich, so daß es nicht verwunderlich ist, wenn hier die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment etwas weniger befriedigend ausfiel. Immerhin gab die Debyesche Theorie zu neuen Experimentaluntersuchungen wertvolle Anregungen, zumal durch sie auf alle Fälle ein Weg eröffnet war, der eine definitive Lösung des Problems in das Bereich des Erreichbaren gebracht hatte.

Bei den neuanzustellenden Messungen schien es nun erwünscht, sich möglichst auf die Grundformel (1) und nicht auf die spezielleren aus ihr abgeleiteten Formeln zu stützen. Es ergaben sich hierbei folgende experimentellen Angriffspunkte:

Geht man bei einem Gase zu verdünntem Zustande über, so wird die freie Weglänge groß; an der Grenze zweier Gase tritt dann ein Temperatursprung auf. Infolge der oben erwähnten Analogie muß auch an der Grenze zweier Kristalle ein Temperatur-

sprung ΔT_s auftreten, sobald man annehmen kann, daß die mittlere Reichweite der thermisch elastischen Wellen kommensurabel mit den Lineardimensionen des Versuchskörpers geworden ist. Man kann für denselben schreiben:

$$\Delta T_s = \frac{\bar{l} \Delta T_0}{f'} = B \Delta T_0. \quad (2)$$

Hierin bedeuten $\bar{l}$ wieder die mittlere Reichweite der elastischen Wellen, ΔT_0 die beim Wärmedurchgang im Abstände von 1 cm herrschende Temperaturdifferenz und f' einen Faktor, der ein Maß für die Durchlässigkeit der Wärmewellen durch die Grenzfläche ist. f' ist wahrscheinlich von der Temperatur unabhängig und ist nur durch die Art der Grenzflächen bedingt; für gleichartige Flächen ist er relativ groß, während er für zwei kristallographisch verschiedene Flächen relativ klein sein wird.

Man vermag nun wenigstens Relativwerte von $\bar{l}$ zu ermitteln, wenn man die Wärmeleitfähigkeit von kristallinischem Material mißt. Wenn nämlich beim Durchgang der Wärmemenge Q durch ein solches auf 1 cm n Temperatursprünge kommen, so schreibt sich die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{Q}{n \Delta T_s + \Delta T_0} = \frac{\lambda_0}{nB + 1}, \quad (3)$$

denn die beim Durchgang auftretende Temperaturdifferenz auf 1 cm setzt sich aus n Temperatursprüngen von der Größe ΔT_s und außerdem aus dem normalen Temperaturunterschied ΔT_0 in einem nicht durch Grenzflächen unterbrochenem Material zusammen. Daher bedeutet in (3) λ_0 die Wärmeleitfähigkeit eines einheitlichen

Kristalls, während die Konstante $B = \frac{\bar{l}}{f'}$ zufolge Gl. (2) eingeführt ist. Die Wärmeleitfähigkeit wird also nach Gl. (3) um so schlechter werden, je mehr Unterbrechungsstellen vorhanden sind. In der Tat erwies sich in einigen genauer untersuchten Fällen die Wärmeleitfähigkeit bei kristallinischem Material gegenüber dem Kristall verringert. Z. B. führte eine systematische Untersuchung an Kalkspat als Kristall und als kompaktem kristallinischem Material (Marmor) zu einer guten Bestätigung von Gl. (3). Unter Heranziehung von Gl. (1) und (2) sollte nämlich der Ausdruck $\frac{Bc_v}{\lambda}$ tem-

peraturunabhängig sein, wenn man $\bar{w}_s$ und f' als nahezu unabhängig von der Temperatur ansieht. Der experimentelle Befund bestätigte diese Erwartung (Tab. II).

Tabelle II.

Wärmeleitfähigkeit und Temperatursprungkoeffizient B
des Kalkspats (λ in cal/cm · grad · sec).

T^0	Material	n	λ beob.	λ mittel	B mittel	λ ber.	$\frac{B c_v}{\lambda}$
273,2	Kalkspat $\parallel$ zur Achse	0	0,01287	0,01143	0,0027	—	0,885
	Kalkspat $\perp$ z. Achse	0	0,01077			—	
	Marmor, grobkörnig	103	0,00891	—		0,00894	
	Marmor, feinkörnig	138	0,00834	—		0,00833	
83	Kalkspat $\parallel$ z. Achse	0	0,0730	0,0521	0,029	—	0,892
	Kalkspat $\perp$ z. Achse	0	0,0440			—	
	Marmor, grobkörnig	103	0,01342	—		0,01306	
	Marmor, feinkörnig	138	0,0101	—		0,01040	

Bei kristallinen Aggregaten von regulär kristallisierenden Stoffen, die in Gestalt von synthetischen Körpern am einfachsten als Preßkörper hergestellt werden können, trat kein derartiger „Korngrößeneffekt“ auf; hier erleiden die Wärmewellen eben beim Durchgang durch die Grenzflächen keine merkliche Störung. Zum Teil leiteten die Preßkörper sogar besser als die Kristalle¹⁾; merklich war dagegen der Korngrößeneffekt bei einem Gemenge von Kriställchen zweier verschiedener Stoffe, z. B. K Cl und NaCl, aus denen ein Preßkörper hergestellt war (Tabelle III).

Tabelle III.

T	KCl	NaCl	KBr	Gemenge $\overline{\text{KCl} + \text{NaCl}}$	Mischkristall $\overline{\text{KCl}, \text{KBr}}$
273°	0,024	0,023	0,0087	0,0166	0,0056
83°	0,14	0,090	0,023	0,045	0,0061

Besonders auffallend sind die an Mischkristallen erhaltenen Ergebnisse, die in Fig. 1 in der Weise graphisch dargestellt sind, daß

1) Näheres siehe in der kürzlich mit G. Kuhn gemeinsam veröffentlichten Arbeit: Zeitschr. f. phys. Chemie **134**, 193, 1928.

die Verhältnisse der beobachteten Wärmeleitfähigkeit zu den additiv zu berechnenden Werten

$$\gamma_{\text{KCl}} \lambda_{\text{KCl}} + \gamma_{\text{KBr}} \lambda_{\text{KBr}}$$

gebildet und in ihrer Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen sind ¹⁾. Am größten sind die Unterschiede bei tiefer Temperatur. (Vgl. die gestrichelte Kurve.) So leitet der 50 %ige KCl—KBr-Mischkristall bei — 190° etwa 15mal schlechter als die einfache Mischungsregel es erwarten läßt. Der relativ rasche

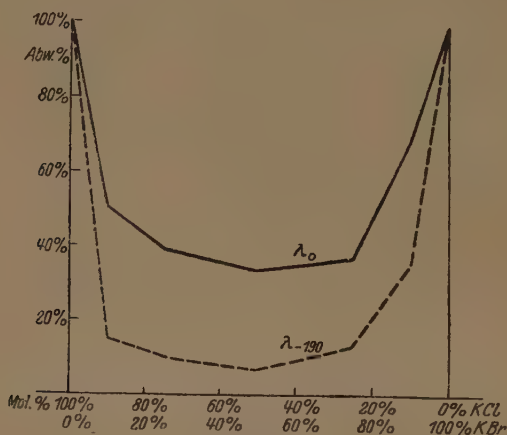


Fig. 1.

Abfall von λ bei kleinen Zusätzen zeigt, daß geringfügige chemische Verunreinigungen unter Umständen die Wärmeleitfähigkeit gut leitender Kristalle stark herabzusetzen vermögen.

Hierbei ergab sich eine bemerkenswerte quantitative Gesetzmäßigkeit. Es zeigte sich nämlich, daß der thermische Widerstand der Kristalle in gleicher Weise durch Verunreinigungen herabgesetzt wird, wie der elektrische Widerstand der Metalle. Dies besagt, daß auch für den thermischen Widerstand eines verunreinigten Kristalls das sog. Matthiessensche Gesetz gilt:

$$W_u = W_r + \Delta, \quad (4)$$

in welchem W_u und W_r den Widerstand des verunreinigten bzw.

1) γ bedeutet den sog. Molenbruch.

reinen Materials, Δ eine der Menge der Verunreinigung proportionale, aber von der Temperatur unabhängige Größe darstellt. Zur Prüfung der Formel (4) wurden für einige Stoffe, die in reinem und schwach verunreinigtem bzw. deformiertem Zustande gemessen waren¹⁾, die beobachteten Werte für W_u und W_r in Gl. (4) eingesetzt ($W = \frac{1}{\lambda}$) und für die verschiedenen Temperaturen die Größe Δ berechnet. Dieselbe erwies sich, wie Tab. IV zeigt, in der Tat als befriedigend konstant, wobei zu beachten ist, daß kleine Versuchsfehler in den Δ -Werten stark vergrößert erscheinen müssen.

Tabelle IV.

Thermischer Widerstand bei Mischkristallbildung
oder Gitterdeformationen.

Substanz	Kennzeichnung	W_{273}	W_{83}	Δ_{273}	Δ_{83}
KCl	P. K. rein, rekristallisiert	40,8	7,31	—	—
	Kristall aus der Schmelze	44,0	10,3	3,2	3,0
	Sylvin, natürl. Kristall	55,6	26,6	14,8	19,3
	Sylvin, P. K.	47,8	12,3	7,0	5,0
	P. K. nicht rekristallisiert	42,8	10,1	2,0	2,7
	P. K. erwärmt	47,6	12,9	6,8	5,6
	P. K. Mischkristall mit 10% KBr	86,6	53,9	45,8	46,6
KBr	P. K. rein	114,0	44,3	—	—
	P. K. Mischkristall mit 10% KCl	144,0	84,4	30,0	40,0

P. K. = Preßkörper.

Tabelle V.

Substanz	λ_{273}	λ_{83}	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
NaF	0,0252	0,1243	4,94
NaCl	0,0238	0,0902	3,78
NaBr	0,0058	0,0124	2,15
KF	0,0169	0,05734	3,38
KCl	0,0245	0,1381	5,71
KBr	0,0087	0,02258	2,59
KJ	0,0073	0,03026	4,14
RbCl	0,00473	0,00729	1,54
RbBr	0,00907	0,01561	1,72
RbJ	0,00774	0,01389	1,79

1) Auf Grund neuerer Untersuchungen an Metallen wirkt dort eine Deformation des Materials in gleichem Sinne wie eine Verunreinigung. Vgl. hierzu ebenda die w. u. zitierten Abhandlungen von Grüneisen und Goens.

Recht interessante Ergebnisse finden sich in der Reihe der Alkalihalogenide, indem dort, wo die Atome ungefähr gleich schwer sind (bei NaF; KCl; RbBr), Maxima auftreten. (Vgl. Tabelle V.)

Es ist wahrscheinlich, daß diese Maxima durch besonders große Werte der mittleren Reichweite $\bar{l}$ der thermisch-elastischen Wellen bedingt sind, d. h. daß hier die gegenseitigen Störungen der thermisch-elastischen Wellen geringer sind, als bei Salzen mit ungleich schweren Atomen. Offenbar rührt das daher, daß sich in einem beliebigen Kristall nach Born die thermisch-elastischen Wellen in zwei verschiedene Gruppen, eine longitudinale und eine transversal schwingende aufspalten (sog. „akustischer“ und „optischer“ Zweig des elastischen Spektrums), während dieselben bei gleichen Atommassen miteinander verschmelzen. Offensichtlich verursacht das Vorhandensein beider Zweige eine gewisse gegenseitige Störung, die dann bei ihrer Verschmelzung in Fortfall kommt. Wie es scheint, läßt sich dieses Ergebnis verallgemeinern: je komplizierter das Schwingungsspektrum ist, desto stärker machen sich Störungen geltend, desto kleiner ist daher die mittlere Reichweite $\bar{l}$. Es ist einleuchtend, daß der Einfluß der Temperatur auf die Größe von $\bar{l}$ bei Störungen der Wärmewellen infolge der Kompliziertheit des Spektrums oder einer Unregelmäßigkeit der Gitterstruktur (Mischkristalle) stark herabgesetzt erscheint. Die folgende Tabelle VI illustriert diesen Effekt. Die Auswahl der hierbei zu vergleichenden Stoffe wurde so getroffen, daß $\rho c_v \bar{w}_s$ ungefähr konstant ist, so daß die Unterschiede des Wärmeleitvermögens der verschiedenen Stoffe nach Gl. (1) in erster Linie auf solchen der mittleren Reichweite $\bar{l}$ beruhen.

Tabelle VI.

	λ_{273}	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
NaF	0,025	4,94
KF	0,017	3,38
CaCO ₃	0,011	4,5
MgSO ₄	0,0058	1,1
Mischkristall KCl — KBr.	0,0055	1,07
Kalialaun	0,0047	0,64
Quarzglas	0,0033	0,47

Man kann nun die Stoffe auch so zusammenfassen, daß für sie $\bar{l}$ ungefähr konstant ist. Dann kann die noch übrigbleibende Veränderlichkeit der Wärmeleitfähigkeit in erster Linie von dem Faktor $\bar{w}_s$ herrühren. $\bar{w}_s$ hängt nun mit der Dichte ρ und der Kompressibilität χ vermöge der bekannten Beziehung zusammen

$$\bar{w}_s = \chi^{-\frac{1}{2}} \rho^{-\frac{1}{2}}.$$

Da sich die Dichte ρ bei den untersuchten Stoffen nicht allzusehr ändert, kann man $\bar{w}_s$ in Parallele setzen zu der Kompressibilität. Indessen sind die für diese Größe z. Z. vorliegenden Versuchsdaten nicht ausreichend, so daß eine andere Größe, die als Maß für die Kohäsion der Molekeln angesehen werden kann, herangezogen werden mußte. Es zeigte sich, daß die Härte hierfür offenbar geeignet ist. Freilich ist es, um den Vergleich durchzuführen, in diesem Falle erforderlich, die Stoffe so zusammenzustellen, daß man bei ihnen annähernd gleiche Werte für $\bar{l}$ erwarten kann. Wie Tabelle VII zeigt, tritt dann ein Parallelismus zwischen Härte und Wärmeleitfähigkeit in der Tat deutlich zutage.

Tabelle VII.

Wärmeleitfähigkeit und Härte.

Kennzeichnung der Gruppe	Substanz	Härte (Mohssche Skala)	λ (bei $T = 273^\circ$)
Einatomig (bzw. quasi einatomig), regulär	{ Diamant	10	0,41
	{ NaF	3,2	0,025
	{ KCl	2,3	0,024
	{ RbBr	2,2	0,0091
	{ Pyrit	6 bis 6,5	0,091
Mehratomig, regulär	{ Zinkblende	4	0,063
	{ Flußspat	4	0,025
	{ NaBr	2,4	0,0058
	{ AgCl	1,3(?)	0,0026
	{ Topas	8	0,056
Drei bis sieben Gitter- bestandteile, nicht re- gulär	{ Andalusit	7 bis 7,5	0,026
	{ Quarz	7	0,0213 (Mittelw.)
	{ Kalkspat	3	0,01143 (Mittelw.)
	{ KNO ₃	2	0,0050
	{ Beryll	8	0,020
Mehr als sieben Gitter- bestandteile, sowie Mischkristalle	{ Turmalin	7,3	0,011
	{ Kalifeldspat	6,0	0,0099
	{ Analcim	5,5	0,0082
	{ Bittersalz	2,3	0,0058
	{ KCl-KBr	2,3	0,0055
	{ Kalialaun	2 bis 2,5	0,0047

§ 2. Zur Wärmeleitfähigkeit der Metalle.

Im Vordergrund des Interesses steht bei Metallen das Wiedemann-Franzsche Gesetz, wonach gilt

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L_m. \quad (5)$$

Dabei ist λ das Wärmeleitvermögen, σ das elektrische Leitvermögen, T die absolute Temperatur und L_m eine universelle Konstante. Diese sollte nach Rechnungen von Drude, Lorentz und Sommerfeld

$$2,22 \times 10^{-8} \text{ bzw. } 1,65 \times 10^{-8} \text{ bzw. } 2,44 \times 10^{-8} \frac{\text{Watt sec Ohm}}{\text{grad}^2}$$

betragen.

Fast alle bisherigen Theorien beziehen sich auf einen idealisierten Fall. Es wird so getan, als ob nur die Elektronen die Wärmeleitung eines Metalls besorgten, während der Wärmetransport durch die Gitter der Atome oder Ionen völlig außer acht gelassen wird. Dieses Vorgehen ist sicherlich unzulässig; wenn man nur die Elektronen berücksichtigt, ist es daher undenkbar, daß man zu dem richtigen Wert für die gesamte Wärmeleitfähigkeit gelangt, wie sie das Experiment liefert. Solange eine vollständige Theorie fehlt, die dieses berücksichtigt, und man sich daher mit einer plausiblen Näherungslösung begnügen muß, liegt es nahe, sich die gesamte Wärmeleitfähigkeit λ additiv zusammengesetzt zu denken aus zwei Anteilen: einer Gitterleitfähigkeit λ_i und einer Elektronenleitfähigkeit λ_m . Man setzt also:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_m. \quad (6)$$

Modellmäßig besagt dieser Ansatz, daß die Wärmeleitung innerhalb eines Metalls durch zwei verschiedene Stränge, die elastischen Wellen und die Elektronen besorgt wird, und daß diese wie zwei einander parallel geschaltete Widerstände zu behandeln sind, wobei die Frage zunächst offen bleiben kann, wie weit zwischen den beiden Strängen eine Querverbindung (d. h. eine Koppelung zwischen der Wärmebewegung der Elektronen und der des Gitters) existiert¹⁾. Gleichung (6) enthält nun zwei Unbekannte. In einigen Fällen gelingt es, eine zweite Beziehung zu finden, die es ermög-

1) Vgl. hierzu Zeitschr. f. phys. Chem. 125, 215 u. 223, 1926.

licht, beide zu bestimmen. Beispielsweise kann man Gl. (3) verwenden, welche hier die Gestalt:

$$\lambda = \frac{\lambda_{i0}}{nB + 1} + \lambda_m \quad (7)$$

annimmt, falls das betr. Metall einem nicht regulären Kristallsystem angehört. Diese Bedingung ist bei Wismut und Antimon erfüllt, die nach den bisher vorliegenden Messungen ziemlich erhebliche Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz zeigen. Es waren also Messungen an Material von verschiedener Korngröße auszuführen, im Anschluß hieran war eine Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit auf sehr große Kornzahl vorzunehmen; man erhält dann unmittelbar $\lambda_\infty = \lambda_m$, was soviel besagt, daß die Gitterleitfähigkeit durch eine unendlich große Anzahl von Unterbrechungsstellen der einheitlichen kristallinen Struktur völlig unterdrückt wird, während die Elektronenleitfähigkeit bestehen bleibt.

Für die Wiedemann-Franzsche Zahl ergab sich auf diese Weise für Antimon bei 273° abs. $2,27 \cdot 10^{-8}$, bei 90° abs. $2,1 \cdot 10^{-8}$, für Wismut bei 273° $2,23 \cdot 10^{-8}$, bei 90° 2,5 bis $2,9 \cdot 10^{-8}$, so daß wir nunmehr zu einer befriedigenden Bestätigung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes gelangen.¹⁾

In anderen Fällen, in denen die geschilderte Methode versagt (reguläre Metalle), ist es auch möglich, die Gleichung (6) zu benutzen²⁾. Zur Auswertung eignen sich hier ausgezeichnet Messungen, die kürzlich von Grüneisen und Goens im Temperaturintervall $21-83^\circ$ abs. vorgenommen wurden³⁾.

Dabei hat man nur anzunehmen, daß für die thermische Gitterleitfähigkeit λ_i eines Metalls, welches Verunreinigungen enthält oder infolge mechanischer Bearbeitung Deformationen seines Gitters erfahren hat, gemäß (4) zufolge des Gesetzes von Matthiessen geschrieben werden kann:

$$\lambda_i = \frac{1}{A + B\zeta}, \quad (7)$$

wobei gilt (vgl. Gl. (4)):

$$A = W_r \quad \zeta B = A \quad (8)$$

1) Ztschr. f. phys. Chem. **111**, 431, 1924.

2) Näheres vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 220, 1928.

3) Zeitschr. f. Phys. **44**, 615, 1927; **46**, 151, 1927.

Die Größe ζ ist ein Maß für die Verunreinigung bzw. die Deformation des Gitters; Relativwerte für dieselbe, auf die es allein ankommt, werden aus dem Matthiessenschen Gesetz für die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. (Es ist ζ einfach gleich der Differenz des spezifischen Widerstandes des verunreinigten bzw. deformierten Metalls σ gegenüber dem des reinen Metalls σ_r .) Vermöge (5), (6) und (7) ist nun die gesamte Wärmeleitfähigkeit durch den Ausdruck

$$\lambda = L_m T \sigma + \frac{1}{A + B \zeta} \quad (9)$$

darzustellen, in welchem drei Unbekannte L_m , A und B auftreten. Es gelingt daher für ein Metall, bei welchem Messungen an mehr als drei verschieden stark verunreinigten Proben vorliegen, die Auswertung durchzuführen. Liegen Messungen bei verschiedenen Temperaturen vor, so muß B temperaturunabhängig sein. Eine solche Wahl läßt sich aber nur dann treffen, wenn man L_m nicht, wie zunächst angenommen wurde, innerhalb einer Reihe als völlig konstant ansieht, sondern eine schwache Abhängigkeit von der Verunreinigung annimmt, die sich durch die Gleichung:

$$L_m = L_{m0} (1 + \zeta) \quad (10)$$

ausdrücken läßt.

Tabelle VIII.

Kupfer:

T A, B, L_m	ζ	$\frac{\sigma}{T} 10^9$	λ beob.	λ ber.	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$
21,2° abs.	0,00044	0,0882	88	88,3	1,05
	0,0028	0,200	54,3	54,3	0,57
	0,00356	0,235	49,4	49,3	0,53
$A = 0,022$	0,013	0,679	24,1	24,1	0,33
	0,0187	0,948	19,0	18,6	0,30
$B = 2,56 \cdot 10^6$	0,0364	1,78	11,4	11,1	0,27
	0,068	3,28	6,19	6,4	0,26
$L_m = 0,4 (1 + \zeta) 10^{-8}$	0,1289	6,14	3,57	3,57	0,26
83,2° abs.	0,00044	2,82	5,57	5,57	3,22
	0,0028	2,87	5,49	5,48	3,25
	0,00356	2,88	5,39	5,465	3,25
$A = 0,76$	0,013	3,09	5,21	5,18	3,10
	0,0187	3,12	5,14	5,16	3,15
$B = 2,5 \cdot 10^6$	0,0364	3,32	5,02	4,93	3,17
	0,068	4,35	4,06	4,03	2,72
$L_m = 1,2 (1 + \zeta) 10^{-8}$	0,1289	5,15	3,57	3,56	2,87

Tabelle VIII (Fortsetzung).

Gold:

T ABL	ζ	$\frac{\sigma}{T} 10^9$	λ beob.	λ ber.	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$
21,2° abs.	0	0,670	15,7	15,70	1,33
	0,0005	0,695	15,5	15,48	1,30
$A = 0,148$	0,0018	0,755	15,4	14,55	1,22
$B = 2,75 \cdot 10^6$	0,0799	4,44	4,16	4,16	0,54
$L_m = 0,6(1 + \zeta) 10^{-8}$	0,1032	5,52	3,53	3,52	0,515
83,2° abs.	0	5,86	3,32	3,32	2,78
$A = 1,136$	0,0005	5,87	3,32	3,32	2,78
	0,0018	5,89	3,37	3,305	2,78
$B = 2,75 \cdot 10^6$	0,0799	6,91	2,96	2,965	2,82
$L_m = 1,43(1 + \zeta) 10^{-8}$	0,1032	7,19	2,90	2,90	3,11

Aluminium:

21,2° abs.	0,0176	0,886	20	20	0,46
	0,0339	1,655	11,9	11,3	0,435
$A = 0,020$	0,1565	7,44	2,93	2,77	0,446
$B = 3,3 \cdot 10^6$	0,218	10,35	2,13	2,02	0,470
$L_m = 0,55(1 + \zeta) 10^{-8}$	0,334	16,04	1,37	1,37	0,505
83,2° abs.	0,0176	3,68	3,46	3,46	3,8
	0,0339	3,83	3,45	3,40	3,85
$A = 1,33$	0,1565	5,51	2,67	2,64	3,80
	0,218	6,31	2,45	2,42	3,93
$B = 3,3 \cdot 10^6$	0,334	7,97	2,08	2,08	4,07
$L_m = 1,0(1 + \zeta) 10^{-8}$					

In Tabelle VIII sind nach den Messungen von Grüneisen und Goens die Ergebnisse für Gold, Aluminium und Kupfer für die verschiedenen Temperaturen und Verunreinigungsgrade angeführt. Wie man sieht, gelingt es in der Tat, die drei Größen A , B und L_m so zu wählen, daß die berechneten Werte mit den Beobachtungen recht gut übereinstimmen. Das Verhältnis der metallischen Leitfähigkeit zur Isolatorleitfähigkeit $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ ist nach der Tabelle bei 21° abs. im allgemeinen kleiner als Eins und nimmt bei Kupfer und Gold mit wachsender Verunreinigung ab, während es bei Aluminium

nahezu konstant bleibt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft steigt $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ auf Werte zwischen 3—4 an und variiert nur wenig mit dem Grade der Verunreinigung.

Besonders interessant ist das Ergebnis nun für die von der Gitterleitfähigkeit befreite Wiedemann-Franzsche Zahl $L_m = \frac{\lambda_m}{T \sigma}$. Dasselbe ist in der Fig. 2 wiedergegeben, in der als Ordinate die Wiedemann-Franzsche Zahl und als Abszisse $\frac{T}{\Theta}$ gewählt ist, wobei Θ die sog. charakteristische Temperatur bedeutet, deren Größe u. a. aus der spezifischen Wärme hergeleitet werden kann.

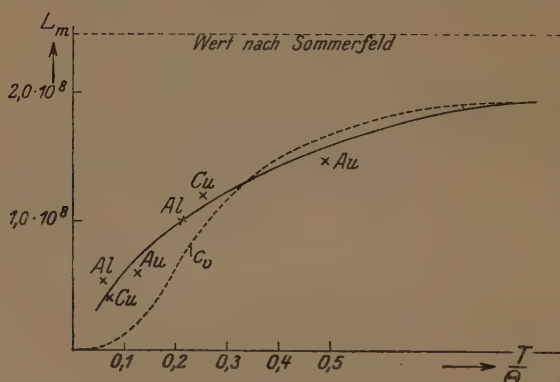


Fig. 2.

Die gestrichelte Kurve in der Fig. 2 stellt c_v als Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ im Sinne von Debye dar. Wie man sieht, ist von einer Konstanz der Wiedemann-Franzischen Zahl, wenigstens im Gebiete tiefer Temperaturen, keine Rede.

Die von der Sommerfeldschen Theorie geforderte Konstanz von L_m wird somit durch den Versuch nicht bestätigt. Hiernach dürfte die Sommerfeldsche Theorie der Elektronenleitung, wenngleich sie gegenüber den älteren Theorien zweifellos einen großen Fortschritt bedeutet, noch nicht die definitive Lösung des Pro-

blems der Metallelektronen darstellen¹⁾. Das Ergebnis ist um so schwerwiegender, als gerade die Wiedemann-Franzsche Zahl geringere Ansprüche an die Theorie stellt als die meisten anderen physikalischen Größen der Metalle, da sich aus ihr die nur verhältnismäßig schwer angebbare mittlere freie Weglänge der Elektronen heraushebt.

1) Anmerkung des Herausgebers während der Korrektur. Man kann vermuten, daß eine Klärung dieser Schwierigkeiten von einer Verfeinerung der Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen, wie sie im Anschluß an Houston von Bloch (Leipziger Dissertation 1928) gegeben wurde, zu erwarten sein wird; diese berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Gitter und Elektronen und dürfte für eine Reihe von mit der metallischen Leitung intim verknüpften Problemen wie z. B. das nach der klassischen Theorie unbefriedigend erklärte Dispersions- und Absorptionsphänomen der Metalle der Ausgangspunkt sein.

Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung¹⁾.

Von

N. V. Sidgwick, Oxford.

§ 1. Theorie der Kovalenz.

Sofort nach der Entdeckung, daß die Elektronen Bestandteile von aller Materie sind, wurden Versuche gemacht, durch ihre Wirkung die chemische Bindung von Atomen in Molekülen zu erklären. Ohne auf die historische Entwicklung dieser Versuche näher einzugehen, kann man sagen, daß diese Bindung auf zweierlei Weise zustande kommen kann, wie heute allgemein angenommen wird: erstens dadurch, daß ein Atom ein oder mehrere Elektronen einem anderen überliefert, wobei die entstandenen Ionen durch die Anziehung ihrer entgegengesetzten Ladungen zusammengehalten werden²⁾, und zweitens dadurch, daß Elektronen den beiden Atomen gemeinsam sind³⁾. Nach einem zweckmäßigen Vorschlage von Langmuir können Bindungen erster Art als Elektrovalenzen, die anderen als Kovalenzen bezeichnet werden. Es wird weiter angenommen, daß an jeder kovalenten Bindung (ausgenommen sind einige instabile Wasserstoffverbindungen wie H_2^+ , B_2H_6) zwei Elektronen beteiligt sind. Diese Annahme wurde zuerst von Lewis⁴⁾ eingeführt, um die Tatsache zu erklären, daß die Entstehung einer solchen Bindung eine Einheit der Verbindungsfähigkeit von jedem der beiden Atome verbraucht: der Vorgang ist also ein gegenseitiger, und wenn wir annehmen, daß ein Atom mit dem anderen den Besitz eines seiner Elektronen teilt, so müssen wir dieselbe Annahme auch in bezug auf das andere Atom machen. Die zwei Bindungsarten können also schematisch auf folgende Weise geschrieben werden:

1) Vgl. Sidgwick, Ztschr. Elektrochem. **34**, 445, (1928), s. a. Sidgwick, *Electronic Theory of Valency*, Oxford 1927.

2) Kossel, *Ann. d. Physik*, **49**, 229, (1916).

3) G. N. Lewis, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916).

4) l. c.

Elektrovalenz: $A^\cdot + B \longrightarrow A^+ [B^-]$.

Kovalenz: $A^\cdot + \cdot B \longrightarrow A : B \text{ (} A - B \text{)}$.

Diese Annahme, daß eine Kovalenz aus zwei gemeinsamen Elektronen besteht, ist neuerdings von London¹⁾ als Basis seiner wellenmechanischen Untersuchungen über kovalent gebundene Atome benutzt worden.

Die Eigenschaften, die diese zwei Bindungsarten den Molekülen erteilen, unterscheiden sich auf zweierlei Weise. Erstens ist im Falle der Elektrovalenz das äußere elektrische Feld des Moleküls viel größer als bei der Kovalenz. Deshalb ist ein weit größerer Arbeitsaufwand nötig, um die Moleküle (oder genauer gesagt, die Ionenpaare) voneinander zu trennen: Salze besitzen ja im allgemeinen höhere Schmelzpunkte und auch höhere Siedepunkte als nichtionisierte Verbindungen. Zweitens ist die Kovalenz eine räumlich gerichtete Kraft, die Elektrovalenz dagegen nicht; in den elektrovalenten Molekülen ist die Anordnung der Ionen umeinander durch ihre Natur eindeutig bestimmt, während in den kovalenten verschiedene Anordnungen möglich sind, was unter Umständen die Entstehung von Isomerie, eventuell auch Stereoisomerie, verursachen kann.

Nach diesen Vorstellungen ist die Beziehung zwischen den numerischen Valenzarten der verschiedenen Atome und den periodischen Gruppen, jedenfalls in einfachen Fällen und insbesondere unter den leichteren Atomen, ganz klar. Bei der Elektrovalenz ist die Wertigkeit eines positiven (metallischen) Atoms gleich der Anzahl der Elektronen, die es abgeben kann, die eines negativen gleich der Anzahl, die es imstande ist, in seine Valenzgruppe aufzunehmen. Im Falle der Kovalenz gelten ähnliche Verhältnisse. Um eine solche Bindung einzugehen, muß ein Atom ein freies (nicht gemeinsames) Valenzelektron besitzen, und auch in seine Valenzgruppe ein weiteres aufnehmen können. Das Bor z. B. kann nur drei Kovalenzen bilden, da es nur drei Valenzelektronen besitzt: der (neutrale) Stickstoff kann auch nur drei solche Bindungen eingehen, weil nach Aufnahme von drei weiteren Elektronen die Valenzgruppe seine Grenze von acht erreicht hat.

1) Näheres s. den Vortrag von Herrn London S. 57 ff.

Aber außer diesen normalen Verbindungen, die nach den gewöhnlichen Valenzregeln gebildet sind, und deren Struktur durch die oben besprochene Theorie leicht zu erklären ist, gibt es auch eine Reihe von anderen, die sogenannten Koordinationsverbindungen, die zuerst von Werner in Ordnung gebracht wurden, und welche ganz anderen Regeln zu gehorchen scheinen. Die wichtigsten Unterschiede, die diese Verbindungen zeigen, sind folgende. Erstens ist keine Beziehung zu finden zwischen dem numerischen Werte der Valenz des Zentralatoms und seiner periodischen Gruppe: im Gegenteil sind einige Zahlen, besonders 6 und 4, unabhängig von der periodischen Gruppe des Atoms bevorzugt. Zweitens scheint es bei dieser Art von Valenz viel weniger auf die Natur als auf die bloße Anzahl der gebundenen Atome bzw. Atomgruppen anzukommen. So können z. B. einwertige Atome oder Radikale wie Cl , NO_2 durch ganze Moleküle wie H_2O oder NH_3 ersetzt werden, ohne daß die Stabilität des Komplexes beeinflußt wird, solange die Anzahl der Gruppen dieselbe bleibt. Ferner wird gefunden, daß die Gruppen, die das Zentralatom in einem durch die Koordinationszahl bestimmten Betrag umgeben, in Lösung nicht ionisiert sind, obgleich auch andere ionisierte Gruppen zugegen sein können.

Um auch diese Tatsachen durch die Wirkung der Elektronen zu erklären, ist nur eine ganz einfache Erweiterung der oben erörterten Theorie nötig. Bisher wurde angenommen, daß bei der Bildung einer Kovalenz jedes der beiden Atome den Besitz eines seiner Valenzelektronen mit dem anderen teilt. Es ist aber durchaus möglich, daß beide Elektronen von demselben Atome stammen sollten. Wird diese Möglichkeit zugegeben, so reicht sie vollständig aus, um den Mechanismus der koordinativen Bindung zu erklären.

Normale Kovalenz: $\text{A} \cdot + \cdot \text{B} \quad \text{A} : \text{B}$

Koordinative Kovalenz: $\text{A} : + \text{B} \quad \text{A} : \text{B}$

Die so entstehende Bindung ist im wesentlichen kovalent, da ihr zwei gemeinsame Elektronen entsprechen; sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Kovalenz nur dadurch, daß die beiden Elektronen aus demselben Atom stammen, woraus folgt, daß, da die beiden Atome vorher elektrisch neutral waren, ein Dipolmoment entstehen muß, in dem das Atom A eine positive und das Atom B

eine negative Ladung trägt. Um diese Art von Kovalenz zu bezeichnen, benutze ich einen Pfeil, der gegen das Atom B, das die Elektronen aufnimmt, gerichtet ist ($A \rightarrow B$); ferner, da bei dieser Bindung (im Gegensatz zu der normalen Kovalenz) die zwei Atome verschiedene Rollen spielen, möchte ich dasjenige, das die Elektronen liefert (A) als „Geber“ (englisch „Donor“), das andere (B), das sie empfängt, als „Akzeptor“ bezeichnen.

Als Beispiel nehmen wir die Ammine des dreiwertigen Chroms, die alle die Koordinationszahl 6 aufweisen. Im dreiwertigen Chromion Cr^{+++} haben wir ein stabiles Gebilde, bestehend aus einem Kern mit 24 positiven Ladungen und 21 Elektronen, um welches herum eine Valenzgruppe von zwölf gemeinsamen Elektronen dadurch gebaut werden kann, daß das Chrom mit sechs anderen Gruppen sechs koordinative Bindungen als Akzeptor eingeht. Nun hat das Stickstoffatom in Ammoniak ein Oktett mit zwei eigenen Elektronen. Diese können eine koordinative Bindung

H
mit dem Chrom nach dem Schema $\text{Cr} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} : \text{H}$ bilden, und durch
H

Wiederholung dieser Reaktion wird die Valenzgruppe des Chroms vervollständigt. Das so entstehende Komplex $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6$ besitzt noch die drei positiven Ladungen des Chromions, und tritt daher in Form eines Salzes, z. B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, auf. (Die eckigen Klammern werden nach Werner benutzt, um die Atome des Komplexions zu unterscheiden.) Daß die Atome des Komplexes in Wasser nicht ionisiert werden, erklärt sich daraus, daß die Bindungen der Ammoniakgruppen wirklich Kovalenzen sind; aus demselben Grunde müssen diese Bindungen gerichtet sein, können also unter Umständen zur Isomerie und Stereoisomerie führen, wie experimentell nachweisbar ist. Ferner wird die Bedeutung der Koordinationszahl und ihre Unabhängigkeit von der periodischen Gruppe des Zentralatomes klar, da diese Zahl (die ebensogut Kovalenzzahl genannt werden kann) bloß die Hälfte der Anzahl von Elektronen in der stabilen Valenzgruppe desselben darstellt. Auch können wir hierdurch die eigentümliche Änderung der Elektrovalenz verstehen, die zustande kommt, wenn in einem solchen Komplexion ein Molekül, z. B. das Ammoniak, durch ein einwertiges Radikal

wie Chlor ersetzt wird. Denken wir uns von der Gruppe $\text{Cr} : \text{NH}_3$ ein Molekül Ammoniak weggenommen. Dieses wird natürlich die beiden Elektronen der Bindung mit sich nehmen. Wenn also ein Chloratom die Stelle des Ammoniaks vertreten soll, so muß es selbst die beiden Bindungselektronen liefern, und da dies die Anzahl seiner Valenzelektronen nicht ändert, muß letztere schon eine stabile sein: mit anderen Worten, es muß nicht ein neutrales Chloratom, sondern ein Chlorion mit vollständigem Oktett hinein kommen. Da also ein neutrales Ammoniakmolekül durch ein negativ geladenes Ion ersetzt ist, ist dem Komplex durch die Reaktion eine negative Ladung gegeben. Auf diese Weise erscheint die beobachtete Verminderung der Elektrovalenz



eine notwendige Folge des Reaktionsmechanismus.

Die Theorie erklärt ferner die charakteristischen Unterschiede zwischen normalen und koordinativen Kovalenzen. Erstens sind diese im allgemeinen schwächer als jene, was früher zu der Meinung geführt hat, daß die Koordination keiner vollständigen Valenz entspricht, sondern auf irgendeine Weise von untergeordneter Bedeutung ist. Die Stärke einer Bindung ist aber von dem Energieunterschied abhängig zwischen der ursprünglichen Substanz und den Bruchteilen, die durch Zersprengung der Bindung entstehen. Nun ist im Falle der koordinativen Bindung mindestens ein Bruchteil stabil, derjenige nämlich, der gebildet wird, indem die zwei gemeinsamen Elektronen zu dem Atom zurückgelangen, von welchem sie stammten (z. B. in den Chromaminen das Ammoniak), während die Sprengung einer normalen Kovalenz (insofern Ionisation nicht stattfindet) zur Bildung zweier ungesättigten Radikale führt. Der zweite Unterschied besteht darin, daß Moleküle, die koordinative Bindungen enthalten, daraus einen gewissen Dipolcharakter annehmen, was zur Folge hat, daß sie eine größere Dielektrizitätskonstante besitzen und auch (aus denselben Gründen wie bei den Salzen, obgleich in nicht so hohem Grade) weniger flüchtig sind. Diese Eigenschaften kommen in den einfacheren nichtionisierten Verbindungen klar zutage, wie z. B. in den Isomeren Methylnitrit und Nitromethan:

Methylnitrit: $\text{CH}_3\text{---O---N=O}$: Siedepunkt -12°

Nitromethan: $\text{CH}_3\text{---N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$: Siedepunkt $+101^\circ$, DK. 38.

Die Anwendung dieser Vorstellungen läßt sich weit über die Grenzen jener Verbindungen ausdehnen, die speziell mit dem Namen von Werner verknüpft sind. Das Hauptergebnis der Theorie liegt darin, daß sie den scheinbaren Widerspruch aufhebt, der vormals zwischen der Konstitutionslehre der organischen und der anorganischen Verbindungen herrschte. Die konkurrierenden Theorien der molekularen Struktur, einerseits die gewöhnliche Strukturchemie, andererseits die Koordinationstheorie von Werner, die das Reich der chemischen Verbindungen zu teilen schienen, sind jetzt als zwei Betrachtungsweisen desselben Prozesses anzusehen; und es ist nicht mehr nötig, einen speziellen Mechanismus für die koordinative Bindung zu suchen.

Wir können jetzt die Anwendung der Theorie auf einige einfache Beispiele erörtern. Die Bildung des Ammoniumions aus Ammoniak (und im allgemeinen der Übergang von dreiwertigem in fünfwertigen Stickstoff) kann auf verschiedene Weisen etwa wie folgt beschrieben werden. 1. Der Stickstoff im Ammoniak besitzt schon ein Valenzoktett. Wenn ein viertes (neutrales) Wasserstoffatom hineinkommt, wird eine Valenzgruppe von 9 Elektronen gebildet, die bekanntlich nicht stabil ist. Es wird daher ein Elektron ausgeworfen, unter Bildung eines stabilen Oktetts, und zu gleicher Zeit erhält das Komplex eine positive Ladung. 2. Die normale Valenz des Stickstoffes ist auf drei beschränkt, weil er schon fünf Valenzelektronen besitzt, und nur noch drei aufnehmen kann. Wenn er aber ein Elektron verliert, nimmt er die Eigenschaften des Kohlenstoffes an, und wird vierwertig: deshalb kann das positive Stickstoffatom N^+ sich mit vier Wasserstoffatomen kovalent verbinden. 3. Der Stickstoff in Ammoniak besitzt zwei eigene Valenzelektronen: er ist ein Geber, und kann mit einem Wasserstoffion als Akzeptor eine koordinative Bindung eingehen, und das so gebildete NH_4 -Komplex muß die positive Ladung des Ions behalten.

Bei näherer Betrachtung sieht man, daß alle diese drei Formulierungen denselben elektronischen Mechanismus beschreiben.

Auch ist zu bemerken, daß bei diesem Prozeß alle vier Wasserstoffatome gleichmäßig gebunden werden. Denn, wenn die Bindung des vierten Atoms als koordinativ betrachtet wird, so ist das eine Koordination nicht mit einem neutralen Wasserstoffatom, sondern mit einem Wasserstoffion: der koordinative Dipol vernichtet die positive Ladung des Ions, und die Bindung ist keineswegs von denen der anderen Wasserstoffatome zu unterscheiden.

In diesem Falle findet die Koordination mit einem Ion statt. Sie kann aber auch mit einem neutralen Atom zustande kommen, vorausgesetzt, daß letzteres noch zwei Elektronen aufnehmen kann. Ein solches Atom ist ein neutrales Sauerstoffatom, das sechs Valenzelektronen hat. Folglich kann z. B. ein tertiäres Amin mit einem Sauerstoffatom koordinieren,



unter Bildung eines Aminooxyds, das, da beide Komponenten neutral sind, keine Ladung besitzt. In bezug auf die Erklärung, die oben für die Schwachheit der koordinativen Bindung im allgemeinen gegeben wurde, ist zu bemerken, daß gerade diese Bindung, in dem der Sauerstoff die Rolle eines Akzeptors spielt, nicht schwach ist wegen des großen Energiegehaltes des isolierten Sauerstoffatoms.

Unter den verschiedenen Resultaten, die durch Betrachtung der kovalenten Verbindungen (sowohl normalen als koordinativen), von diesem Gesichtspunkte aus gewonnen worden sind, mögen einige kurz besprochen werden.

§ 2. Die Kovalenzregel.

Es ist gefunden worden, daß die maximale Größe der Valenzgruppe und folglich auch die maximale Kovalenz eines Atoms nach seiner Stellung im periodischen System begrenzt ist, und zwar nicht, wie bei der gewöhnlichen Valenz, nach der periodischen Gruppe, sondern nach der Periode. Für Wasserstoff ist die maximale Kovalenz 2 (Valenzgruppe mit vier Elektronen); dies kann natürlich nur durch Koordination zustande kommen, muß aber angenommen werden, um die Struktur der polymerisierten Moleküle von Flußsäure ($\text{H}[\text{F}-\text{H}\leftarrow\text{F}]$), Wasser, Alkohol usw. zu erklären.

In den Elementen der ersten kurzen Periode (Li bis F) ist die maximale Kovalenz 4 (Valenzgruppe 8): diese Grenze wurde von Werner vermutet und ist später vollständig bestätigt worden. Für die Elemente der zweiten kurzen sowie der ersten langen Periode (Na bis Cl und K bis Br) ist die Grenze 6 (Valenzgruppe 12), während Elemente mit noch größeren Atomnummern die Kovalenz 8 ausüben können. Die Tatsachen, die für diese Regel sprechen, sind verschiedener Art¹⁾, können aber hier nicht weiter erörtert werden. Der stärkste Beweis ist der, daß bis jetzt keine Verbindung von bekannter Struktur gefunden worden ist, die ihr widerspricht. Auch ist zu bemerken, daß neuerdings London aus wellenmechanischen Gründen zu dem Schluß gekommen ist, daß für Elemente der ersten kurzen Periode eine maximale Kovalenzgruppe von 4 bestehen muß, dagegen nicht für solche der zweiten Periode.

§ 3. Der Unterschied zwischen elektrovalenten und kovalenten Bindungen.

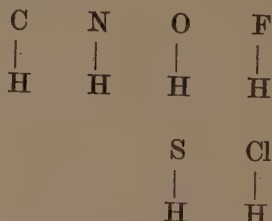
Es ist viel diskutiert worden, ob zwischen Kovalenzen und Elektrovalenzen ein scharfer Unterschied besteht, oder ob sie nur als Grenzfälle einer kontinuierlichen Reihe zu betrachten sind. Es ist nicht zu bezweifeln, daß wir einige Verbindungen kennen, die unter allen Umständen sich als elektrovalent erweisen (z. B. Natriumchlorid), andere (z. B. Methan), die immer kovalent zu sein scheinen, und noch andere, wie z. B. Stannichlorid und Chlorwasserstoff, die unter gewissen Umständen sich als kovalent verhalten, während sie unter anderen ionisieren. Es ist aber zu bemerken, daß die Verbindungen der dritten Klasse, unter den Umständen, wo sie kovalente Eigenschaften zeigen, in vollem Grade den kovalenten Charakter besitzen und keine Andeutung geben, daß sie nicht echte Kovalenzen enthalten. Es scheint daher am einfachsten, anzunehmen, daß die zwei Bindungsarten voneinander scharf getrennt sind, daß sie aber ineinander übergehen können, wenn die Umstände (z. B. das Lösungsmittel) verändert werden. Auch kann man die Debye-Hückelsche Theorie auf schwache

1) Vgl. Sidgwick, Trans. Faraday Soc. 19, 469 (1923) Journ. Chem. Soc. 125, 2672 (1924). „Electronic Theory of Valency“ (1927) S. 163.

Elektrolyte am besten übertragen, wenn man annimmt, daß in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer ionisierten und einer kovalenten Form besteht. Dieser Schluß ist auch durch die Kovalenzregel gestützt, da diese die Anzahl der Kovalenzen begrenzt, die der Elektrovalenzen dagegen nicht. Für denselben Schluß sprechen auch die wellenmechanischen Resultate von London.

§ 4. Koordination und Dipolmoment.

Durch die neuesten Resultate von Debye und seinen Mitarbeitern werden zwei Fragen angeregt. Die erste betrifft die Bedingungen, die die Bildung von koordinativen Kovalenzen begünstigen. Die Anwesenheit eines Gebers, der zwei Elektronen liefern kann (der also zwei eigene Valenzelektronen besitzt), sowie eines Akzeptors, der diese aufzunehmen vermag, ist offenbar notwendig, reicht aber bei weitem nicht aus. Es können die beiden Atomarten zugegen sein, ohne daß die Koordination stattfindet. Die Fähigkeit der Atome, koordinative Kräfte auszuüben, hängt nicht nur von ihrer Natur ab, sondern auch von den anderen Atomen, mit denen sie schon verbunden sind. Als einfaches Beispiel betrachten wir die Fähigkeit des Wasserstoffes als Akzeptor zu reagieren. Der gewöhnliche kovalente Wasserstoff kann noch zwei Elektronen aufnehmen und ist in vielen Verbindungen der Koordination fähig, wie etwa bei der Polymerisation von Wasser oder Flußsäure. Wenn er aber mit Kohlenstoff verbunden ist, (wie in Methan und in den CH_3 - und CH_2 -Gruppen überhaupt) findet keine Koordination statt. Es besteht tatsächlich eine Beziehung zwischen der Tendenz eines Wasserstoffatoms, sich zu koordinieren, und der Stellung im periodischen System des Atoms, mit dem es vereinigt ist. Unter den folgenden Atomgruppen

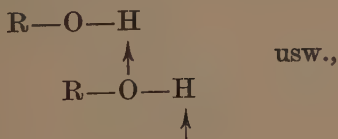


nimmt in der ersten Reihe diese Tendenz von links nach rechts rasch zu; sie ist beim Kohlenstoff, wie oben bemerkt war, fast Null:

beim Stickstoff ist sie sehr klein, wie aus der geringen Assoziation des Ammoniaks zu sehen ist: beim Sauerstoff ist sie aber ganz beträchtlich und beim Fluor sehr stark. Bei den Elementen der zweiten Reihe dagegen ist diese Tendenz verschwindend klein, wie aus der Nichtassoziation von Schwefelwasserstoff und von Mercaptanen sowie von Chlorwasserstoff erhellt. Nun ist gezeigt worden, daß die Hydroxylgruppe in monomolekularem Zustande ein beträchtliches Dipolmoment besitzt. Es ist daher zu vermuten, daß die Fähigkeit eines Wasserstoffatoms (und allgemein eines Akzeptors) koordinative Bindungen einzugehen, von der Existenz eines Dipols abhängt, in dem es positiv ist: durch diese Ladung muß ja die Aufnahme weiterer Elektronen erleichtert werden. Nur durch weitere Untersuchungen von Dipolmomenten wird es möglich werden, zu sehen, wie weit diese Eigenschaft mit der Koordinationsfähigkeit (und auch mit der Stellung des verbundenen Atoms im periodischen System) Hand in Hand geht.

§ 5. Assoziation.

Es wird häufig angenommen, daß die Assoziation von Flüssigkeiten keinem echten Valenzphänomen, sondern nur einer losen Aufeinanderlagerung von Molekülen, etwa durch Dipolkräfte, zuzuschreiben ist. Nach der oben angegebenen Theorie dagegen besteht die Assoziation in der Bildung koordinativer Bindungen. Nach der ersten Theorie sollten alle Moleküle, die beträchtliche Momente besitzen, assoziieren, nach der zweiten nur solche, die zu gleicher Zeit einen Geber und einen Akzeptor enthalten (auch dann vielleicht nur, wenn diese ein Moment haben). Nun haben sowohl Alkohol wie Nitrobenzol bei unendlicher Verdünnung in Benzol-lösung beträchtliche Dipolmomente. Alkohol besitzt einen Geber (Sauerstoff) und einen Akzeptor (Wasserstoff); Nitrobenzol nur einen Geber, den Sauerstoff. Wenn man als Beweis der Assoziation die osmotischen Eigenschaften einer Substanz in Lösung (z. B. die kryoskopischen Ergebnisse) annimmt, findet man, daß Alkohol assoziiert ist, wohl nach dem Schema



Nitrobenzol dagegen nicht. Auch kann hierdurch erklärt werden die Existenz einer eigentümlichen Klasse von Verbindungen, deren Eigenschaften kaum anders zu verstehen sind. Es gibt nämlich viele Substanzen, die weder in die Reihe der nichtassoziierten noch in die der assoziierten Flüssigkeiten gut hineinpassen. So sind z. B. Äther und Anilin nach den gewöhnlichen Kriterien nicht assoziiert: und doch verhalten sie sich in manchen Punkten, z. B. in der beträchtlichen Löslichkeit in Wasser, wie assoziierte Flüssigkeiten. Alle diese Substanzen besitzen im Molekül einen Geber, aber keinen (oder nur einen sehr schwachen) Akzeptor, und sind daher nach der Koordinationstheorie assoziationsunfähig: es ist aber zu erwarten, daß sie in Gegenwart von assoziierten Flüssigkeiten (d. h. von solchen, die auch einen Akzeptor enthalten) sich wie assoziierte Substanzen verhalten werden.

Ferner ist zu bemerken, daß der Unterschied zwischen z. B. Alkohol und Nitrobenzol, der nach der Koordinationstheorie zu erwarten ist, und der nach den osmotischen Eigenschaften tatsächlich zu bestehen scheint, auch in dem elektrischen Verhalten sich widerspiegelt. Denn Debye hat gefunden, daß, wenn die Konzentration der Benzollösung von Null ab zunimmt, die molekulare Polarisierung bei Nitrobenzol kontinuierlich abnimmt, während sie bei Alkohol zuerst zunimmt, und erst, nachdem eine beträchtliche Konzentration (und damit vermutlich die Grenze der Polymerisation) erreicht ist, zu fallen beginnt. Es wird daher auch in dieser Weise die Annahme gestützt, daß die Assoziation ein Koordinationsphänomen ist.

Sachverzeichnis.

- Aggregatzustände, Physik der — 84.
- Aktivierung, —swärme oder —senergie 48 u. f., 52. —sgeschwindigkeit 49, 51. —smechanismus der chemischen Valenzkräfte 69 u. f.
- Alkalien, Spektren der — 92 u. f. g-Formel für den anomalen Zeemaneffekt der — 93, Auswahlregel für — 93.
- Anlagerung, allgemeines Schema der — eines Teilchens 11 u. f. Definition der wiederholbaren oder isograden —en 14. —senergien für das idealisierte homöopolare Gitter 17 u. f. —senergien für das heteropolare Gitter 20 u. f., 24 u. f.
- Atom, Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des —baus, Vortrag von E. Fermi 95—111. Verlauf des elektrischen Potentials im Innern des —s 96 u. f.
- Auflösen, die theoretische Behandlung des —s eines Kristalls 11 u. f., 14 u. f. 43; siehe auch unter Kristallwachstum.
- Auswahlregel für Alkalispektren 93.
- Bimolekulare Gasreaktionen 48 u. f.
- Bindung, Quantentheorie und chemische —, Vortrag von F. London 59—84. Heteropolare —en nach Lewis und Kossel 61, 62, 79 u. f., 128. Homöopolare —en 61 u. f., 128 u. f. Ionen— gleichbedeutend mit heteropolarer —. Die Rolle des Elektrons in der chemischen —, Vortrag von N. V. Sidgwick 128—137.
- Dipolmoment und Koordination 136 u. f.
- Dissoziationsenergie für das Wasserstoffmolekül 66.
- Eigenschwingung, Symmetrische und Antisymmetrische — beim H_2 -Molekül 64 u. f. —en zweier beliebiger Atome 74 u. f.
- Elektron, Zur Quantentheorie des —s, Vortrag von P. A. M. Dirac 85—94. Die Rolle des —s in der chemischen Bindung, Vortrag von F. London 59—84, Vortrag von N. V. Sidgwick 128—137. Anwendung der Statistik der Atom -en auf die Probleme

- des Atombaus, Vortrag von E. Fermi 95—111.
- Elektronenaffinität 80 u. f.
- Theorie der — der Halogene 108 u. f.
- Elektronendrall 67 u. f., 77.
- Hypothese vom — nach Goudsmit und Uhlenbeck 68, 86.
- Allgemeine Theorie des —s 85 u. f.
- Bedeutung des —s für die chemische Bindung 68 u. f.
- Elektronenpaare nach Lewis-London 74 u. f.
- Elektronenspin siehe unter Elektronendrall.
- Elektrovalenz nach Langmuir 128 u. f., 135 u. f.
- Energie, —verhältnisse beim Kristallwachstum 11 u. f., 14 u. f., 17 u. f., 20 u. f., 25 u. f., 32 u. f.
- übertragung in der chemischen Reaktionskinetik 47—58, Vortrag von C. N. Hinshelwood.
- Aktivierungs— 48 u. f., 52.
- g-Formel für den anomalen Zeemaneffekt der Alkalielemente 93.
- Gasreaktionen, Bimolekulare — 48 u. f.
- Termolekulare — 48.
- Quasimonomolekulare — 50 u. f.
- Spezielle Beispiele von — 50 bis 57.
- Wirkung gleichförmiger Moleküle auf die chemischen — 54.
- Wirkung unähnlicher Moleküle auf die chemischen — 54 u. f.
- Halogene, Theorie der Elektronenaffinität der — 108 u. f.
- heteropolar, Wachstum des —en Kristalls vom Steinsalztyp 20 u. f.; —e Bindungen nach Lewis und Kossel 61, 62, 79 u. f. 128.
- homöopolar, Wachstum des —en idealisierten Kristalls 17 u. f.; —e-Bindungen 61 u. f., 128 u. f.
- Intensitätsverhältnisse der Serienlinien 106.
- Intervallregel der optischen- und Röntgenmultipletts 105 u. f.
- Ionenbindung, siehe heteropolare Bindung.
- Ionisation, —senergie 80. —sgrad 80.
- Isograde Anlagerungen 14.
- Kernabstand der Atome des Wasserstoffmoleküls 66.
- Kettenreaktion 55 u. f.
- Einfluß von Fremdgasen auf die — 57 u. f.
- Koordination und Dipolmoment 136 u. f.
- verbindungen nach Werner 130 u. f.
- szahl 130 u. f.
- Kovalenz nach Lewis 128 u. f., 135 u. f.
- Koordinative — 130.
- regel 134.
- Beziehung der maximalen — zum Periodischen System der Elemente 134 u. f.
- Kristallwachstum, Die molekularen Vorgänge beim —, Vortrag von W. Kossel 1—46.
- Die experimentell günstigen Bedingungen für das — 7 u. f.
- Die allgemeine theoretische Behandlung des —s 11 u. f., 14 u. f.
- des idealisierten homöopolaren Kristalls 17 u. f.
- des heteropolaren Kristalls vom Steinsalztyp 20 u. f.
- Größenordnung der Energie beim — und ihr Verhältnis zur thermischen Energie 25.
- und Gleichgewicht 43 u. f.
- Matthiessensches Gesetz 118 u. f., 123 u. f.

Molekülbau 59—84.

Multipletts, Intervallregel der optischen — und Röntgen— 105 u. f.

Pauli Princip 66 u. f., 98.

periodisches System der Elemente und Beziehungen zum Wechselsatz der homöopolaren Valenzzahlen 78 u. f. Bildungen der Elektronengruppen im — 98 u. f. Koordinationszahl und — 134 u. f.

Polarisationseffekte 84. 110.

Quantentheorie, und chemische Bindung, Vortrag von F. London 59—84. Zur — des Elektrons, Vortrag von P. A. M. Dirac 85—94.

quasimonomolekulare Gasreaktionen 50 u. f.

Reaktion, Quantenmechanische —weisen zweier beliebiger Atome 74 u. f. Chemische Deutung der quantenmechanischen —weisen 75 u. f. Gas—en, siehe unter Gasreaktionen. Energieübertragung in der chemischen —skinetik 47—59, Vortrag von C. N. Hinshelwood.

Reaktionsgeschwindigkeit 48 u. f.

Röntgen, —terme 101 u. f. Intervallregel der optischen und —multipletts 105 u. f.

seltenen Erden, Theorie der Gruppe der — 107 u. f.

Serien, Intensitätsverhältnisse der — 106.

Spektren der Alkali-elemente 92 u. f. Theorie der optischen — 104 u. f.

Stickstoffpentoxydproblem 52 u. f.

Terme, Optische — 104 u. f. Röntgen— 101 u. f.

termolekulare Gasreaktionen 48.

Valenz, —elektron 76. —zahl 76. Homöopolare — 76. —zahlen und spektroskopische Multiplizität 77 u. f. —strich 82 u. f. Periodisches System der Elemente und Beziehungen zum Wechselsatz der homöopolaren —zahlen 78 u. f. Elektro— 128 u. f., 135 u. f. Ko— nach Lewis 128 u. f., 135 u. f. Koordinative Ko— 130. Anwendung der Theorie der Ko— 133 u. f.

Valenzkräfte, Aktivierungsmechanismus der chemischen — 69 u. f. Absättigungsmechanismus der chemischen — 69 u. f.

Van der Waals'sche Kräfte 84.

Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen, Vortrag von A. Eucken 112—126. —von kristallinischem Material 116. —von regulär kristallisierenden Stoffen 117. —von Mischkristallen 118. —von Alkalihalogeniden 120. —und Härte 121. —von Metallen 122 u. f. Theorie der —von Debye 113 u. f.

Wasserstoffhalogenide als homöopolare Verbindungen 82.

- Wasserstoffmolekül, Dissoziationsenergie für das — 66. Symmetrische Eigenschwingung beim — 64 u. f. Antisymmetrische Eigenschwingung beim — 64 u. f. Kernabstand der Atome des —s 66.
- Wechselwirkung zweier Atome mit einem dritten 70 u. f.
- Wertigkeit siehe unter Valenz.
- Wiedemann-Franz'sche Gesetz 122 u. f. — Zahl 123 u. f.
- Wiederholbare Anlagerungen 14; s. auch unter Anlagerung.
- Zeemaneffekt, g-Formel für den anomalen — der Alkalielemente 93.
- Zone. Die — der Flächen mit Würfelkantenkette 32. Systematischer Überblick der theoretisch zu erwartenden Wachstumsverhältnisse für die —n, 36.
-

**GRUPPENTHEORIE UND QUANTEN-
MECHANIK.** VON HERMANN WEYL, ORD. PROFESSOR
DER MATHEMATIK AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH. VIII UND 288 SEITEN. GROSS-OKTAV. 1928.
BROSCHIERT M. 20.—, GANZLEINEN M. 22.—

Aus dem Inhalt: *I. Unitäre Geometrie. II. Quantentheorie. III. Gruppen und ihre Darstellungen. IV. Anwendung der Gruppentheorie auf die Quantenmechanik. A. Drehungsgruppe. B. Lorentz-Gruppe. C. Gruppe der Vertauschungen. D. Quantenkinematik. V. Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppe und der unitären Gruppe. Anhang 1. Beweis einer Ungleichung. Anhang 2. Kompositionseigenschaft der Charaktere. Anhang 3. Theorem über die nicht-ausgearteten schiefsymmetrischen Bilinearformen. Literatur. Sachregister.*

Aus dem Vorwort: *Das Wesen der neuen Heisenberg-Schrödingerschen Quantenmechanik kann man mit einigem Recht darin erblicken, daß zu jedem physikalischen Gebilde ein eigenes Größensystem gehört: eine nicht-kommutative Algebra im technisch-mathematischen Sinne, deren Individuen die physikalischen Größen selbst sind. Die Wichtigkeit gruppentheoretischer Gesichtspunkte für die Gewinnung der allgemein gültigen Gesetze in der Quantentheorie ist in der letzten Zeit immer mehr offenbar geworden. Alle Quantenzahlen sind Kennzeichen von Gruppendarstellungen. Dieses Buch entwickelt die Grundzüge der Gruppentheorie und der Quantenmechanik, für sich und in ihrem gegenseitigen Zusammenhang. Bei den mathematischen Abschnitten ist mehr an einen physikalischen, bei den physikalischen mehr an einen mathematischen Leser gedacht. Besonderen Wert habe ich gelegt auf die „Reziprozität“ zwischen den Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppe und der vollen linearen Gruppe; diese Reziprozität ist in der physikalischen Literatur bisher nicht recht zur Geltung gekommen, obschon sie sich gerade von der Fragestellung der Quantenphysik aus auf die natürlichste Weise ergibt.*

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

SPEKTRALTHEORIE DER UNENDLICHEN MATRIZEN. EINFÜHRUNG IN DEN ANALYTISCHEN APPARAT DER QUANTENMECHANIK. VON DR. AUREL WINTNER. MIT EINER EINLEITUNG VON PROF. DR. LICHTENSTEIN. VIII UND ca. 270 SEITEN, OKTAV. 1929. BROSCHIERT ca. M. 10.—, GANZLEINEN ca. M. 12.—

Aus dem Inhalt: *Matrizenalgebra. Die Schursche und die Jacobische Transformation. Einzelematrizen. Wertevorrat und Spektrum. Die normalen Matrizen und die Toeplitzsche Polygonregel. Die elementaren Matrizentranszendenten. Die Hellingersche Verteilungsmatrix. Die orthogonalen Polynome und die Transformationstheorie der Fourierschen Matrizen. Die Stieltjes-Hellingersche Integrationsstheorie. Umkehrtheorem und „Residuenformel“. Der Hellysche Auswahlstz. Oberbereich und Unterbereich. Der Grommersche Fundamentalsatz. Das Hellingersche Umkehrproblem. Ersatz für die Diracsche Deltafunktion. — Das Resonanzproblem. Streckenspektrale Drehungen. Spektralmatrix, spektrale Einzelematrix. Die Resolvente. Die Vollständigkeitsrelation und das funktionale Korrespondenzprinzip der Matrizenstheorie. Die multiplikativen Gruppenmatrizen. Matrizenstheorie der H. Bohrschen festperiodischen Funktionen. Die Hilbert-Hellingersche Hauptachsentheorie. Lösbarkeitskriterien. Infinitesimale Eigenlösungen. — Die statistisch sinnvollen, die halbbeschränkten Matrizen und die Matrizen von wasserstoffähnlichem Spektrum. Das Hamburgersche Momentproblem und die orthogonalen Polynome; der Heisenbergsche Oszillator und das Seidel-Sternsche Kettenbruchkriterium. Die Theorie von Carleman. Statistisch stabile Matrizen. Statistische „Hauptachsentransformation“.*

LEHRBUCH DER OPTIK. VON PROF. DR. K. FÖRSTERLING, DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR THEORETISCHE PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT KÖLN. XVI UND 610 SEITEN, GROSS-OKTAV. 1928. MIT 193 ABBILDUNGEN. BROSCHIERT M. 38.—, GANZLEINEN M. 40.—

Aus dem Inhalt: *I. Allgemeine Eigenschaften des Lichtes. II. Maxwellsche Theorie und Elektronentheorie der Elektrizität. III. Theorie der Lichtemission. IV. Theorie der optischen Instrumente. Anhang. Sachverzeichnis.*

Dieses auch in der Darstellung der Quantentheorie sehr lehrreiche Werk, ist an Stelle der an Universitäten und Hochschulen eingeführten, aber vollständig vergriffenen Lehrbücher der Optik von P. Drude erschienen. Es gibt einen ausgezeichneten Gesamtüberblick über das große Gebiet der theoretischen Optik und vielfach Anregung zu neuen Untersuchungen.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

7 1463

100 Hildebrand Hall • 642-3753

1

2

3

4

5

1 MONTH⁶

Renewable by telephone.

DUE AS STAMPED BELOW.

[illegible]

3M 3-00

Berkeley, California 94720-6000

U. C. BERKELEY LIBRARIES



0065380167

UNIV. OF CALIFORNIA
WITHDRAWN

